

---

I. *Ueber die chemische Theorie der Volta'schen Säule. Von C. F. Schönbein.*

---

Häufig ist von der chemischen Theorie des Voltaismus behauptet worden, daß sie eine äußerst merkwürdige, an der offenen hydroelektrischen Säule auftretende Erscheinung nicht zu erklären vermöge und deshalb allein schon gegen die Contacthypothese, welche über das fragliche Phänomen genügende Rede und Antwort zu geben wisse, im entschiedensten Nachtheil stehe. Diese Erscheinung ist das Zunehmen der sogenannten elektrischen Spannung mit dem Wachsen der Zahl der Elemente einer Säule. Eine derartige Behauptung dürfte nicht ganz unbegründet seyn, wenn sie bezogen wird auf die chemische Theorie, wie dieselbe von de la Rive, Becquerel und Anderen aufgestellt worden ist; ich muß aber entschieden in Abrede stellen, daß der gemachte Vorwurf auch diejenige Ansicht treffe, welche ich über die nächste Ursache der hydroelektrischen Erscheinungen hege und die von mir in einer eigenen kleinen Schrift „Beiträge zur physikalischen Chemie“ schon vor geraumer Zeit ziemlich umständlich entwickelt wurde. Da der verehrungswürdige Senior der Elektriker, Hr. Pfaff, und mit ihm andere Physiker, meiner Theorie dennoch die Fähigkeit abgesprochen haben, über die statisch-elektrischen Erscheinungen der Säule Rechenschaft abzulegen, so halte ich es nicht für überflüssig, in diesen Annalen die Grundlosigkeit einer solchen Behauptung darzuthun und zu zeigen, daß die mit dem Wachsen der Zahl der Plattenpaare einer Säule eintretende Steigerung der elektrischen Spannung von meiner Hypothese gerade so nothwendig, wie von der Contacttheorie gefordert wird.

Bekanntlich bin ich selbst mit den strengsten Contactisten vollkommen über die Richtigkeit der Annahme einverstanden, daß es viele hydroelektrische Ketten gebe, welche voltaisch wirksam sind, ohne daß in ihnen vor bewerkstelligter Schließung irgend eine, entweder durch Verbindung oder Zersetzung sich äussernde, chemische Thätigkeit stattfindet, z. B. ein Metall der Kette oxydirt und deren feuchter Leiter zerlegt wird. Ketten dieser Art sind: Zink, Platin und reines Wasser; Zink, Platin und Zinkvitriollösung; Wasserstoff, Platin und reines Wasser; Bleisuperoxyd, Platin und Wasser; Chlor, Platin und Wasser etc.

Nichtsdestoweniger suche ich aber die Ursache der in solchen Ketten auftretenden elektrischen Erscheinungen nicht in einem bloßen, von allem Chemismus unabhängigen Contacte verschiedenartiger Materien z. B. zweier Metalle, sondern in einer allerdings durch Berührung bedingten chemischen Anziehung, welche ein Bestandtheil der Kette, z. B. das Zink, der Wasserstoff, das Chlor oder der Sauerstoff eines Superoxydes entweder gegen den Sauerstoff oder den Wasserstoff des Wassers, oder überhaupt gegen das Anion oder Kathion einer zur Kettenbildung angewendeten elektrolytischen Flüssigkeit ausübt. Der chemischen Anziehung z. B. einer Sauerstoff- oder Wasserstoff gierigen Substanz gegen das eine oder andere Ion des Wassers schreibe ich eine Störung des ursprünglichen chemischen Gleichgewichtszustandes eines Wassermoleküles zu, welches mit einer Substanz der angedeuteten Art in Berührung geräth, ohne daß aber hierdurch die Verbindung der Bestandtheile des Wassermoleküles aufgehoben zu werden und einer dieser Bestandtheile mit der anziehenden Substanz sich in der Wirklichkeit chemisch zu vereinigen braucht. Eine solche Störung des chemischen Gleichgewichts hat nach meinen Dafürhalten auch diejenige des elektrischen Gleichgewichtes, des besagten Wassermoleküles oder denjenigen Zustand zur Folge, welchen ich elektrische Polarisation zu nennen pflege. Die Wasserstoffseite unseres elektrolytischen Wassermoleküles wird positiv elektrisch, dessen Sauerstoffseite

negativ. Zieht eine Substanz den Sauerstoff des Wassers an, was der häufigere Fall ist, so wird die ihr zugewendete Seite des Wassermolecöles negativ, also die Sauerstoffseite seyn; übt die Substanz eine chemische Anziehung gegen den Wasserstoff des Wassers aus, so kehrt sich ihr die positive oder die Wasserstoffseite des Wassermolecöles zu. Befindet sich auf der einen Seite unseres Wassermolecöles eine Sauerstoff anziehende, auf der andern Seite eine Wasserstoff begierige Materie, so ist klar, daß unter diesen Umständen zwei chemisch elektromotorische Einflüsse auf das Wassermolecül ausgeübt werden, welche nothwendiger Weise mit Bezug auf die eintretende elektrische Polarisation oder Spannung stärker wirken müssen, als nur ein einziger, weil dieselben das Wassertheilchen in gleichem Sinne polarisiren. Stellt man an die entgegengesetzten Seiten des Wassertheilchens Substanzen, welche eine gleich starke chemische Anziehung entweder nur gegen den Sauerstoff oder nur gegen den Wasserstoff des elektrolytischen Molecöles ausüben, so sieht man leicht ein, daß keine elektrische Polarisation desselben erfolgen kann, weil in diesem Falle die wirkenden chemischen Zugkräfte das Wassermolecül mit gleicher Stärke in entgegengesetztem Sinne zu polarisiren suchen. Stehen an entgegengesetzten Seiten des Wassermolecöles Substanzen, von denen ebenfalls jede entweder nur den Sauerstoff oder den Wasserstoff des Wassers anzieht, sind aber diese gegen den gleichen Bestandtheil des Elektrolyten gerichteten chemischen Anziehungen an Stärke einander ungleich, so tritt zwar unter derartigen Umständen auch noch eine Polarisation des Wassermolecöles ein; es wird aber die Intensität derselben nur dem Unterschied der Größe der von beiden Substanzen gegen das gleiche Ion des Wassers ausgeübten chemischen Anziehungen proportional seyn können. Was im Voranstehenden von der Polarisation des Wassers gesagt worden, findet leicht seine Anwendung auf die durch chemische Ziehkräfte zu bewerkstelligende Polarisation aller elektrolytischen Flüssigkeiten. Nach dieser kur-

zen Darlegung meiner Ansicht über die nächste Ursache der elektrischen Polarisirung elektrolytischer Körper durch chemische Ziehkkräfte, werde ich nun auch leicht zeigen können, daß die zwischen der Stärke der elektrischen Spannung und der Zahl gleichartiger Elemente einer Säule bestehende Proportionalität eine nothwendige Folge der eben entwickelten Ansicht ist.

Wählen wir zum Behufe einer solchen Beweisführung den Fall, wo Wasser die elektrolytische Verbindung und Zink der sauerstoffanziehende Körper ist, und denken wir uns ein Molecül dieses Metalles mit einem Molecül der Flüssigkeit in unmittelbare Berührung gesetzt.

Gemäfs dem Gesagten wird unter diesen Umständen zunächst das Wassermolecül elektrisch polarisirt und zwar so, daß seine dem Zink zugewendete Seite in den negativen, die entgegengesetzte Seite aber in den positiven Zustand tritt und dauert dieser Zustand der Polarität des Wassermolecüles so lange an, als die Ursache zu wirken währt, die ihn hervorgerufen, also so lange, als das Zink in unmittelbarer Berührung mit dem Wasser bleibt. Auch versteht es sich von selbst, daß die Intensität der Polarität des Wassermolecüles abhängig ist von der Stärke der vom Zink gegen den Sauerstoff des Wassers ausgeübten chemischen Anziehung, d. h. von dem Grad der Oxydirbarkeit dieses Metalles.

Setzen wir die Intensität der im Wassermolecül durch das Zink hervorgerufenen Polarität zu 1 und lassen wir mit demselben ein zweites Wassermolecül in Berührung treten, so wird letzteres durch Induction ebenfalls polarisirt und zwar in dem gleichen Sinne, in welchem es das erste Wassertheilchen durch die chemische Ziehkraft des Zinkes geworden; wobei es sich von selbst versteht, daß die Stärke der elektrischen Polarität oder Spannung dieses zweiten Wassermolecüles nicht gröfser seyn kann, als die des ersten, d. h. nicht gröfser als 1. Ein drittes Wassertheilchen, dem zweiten angereicht, erlangt unter dem inducirenden Einflufs des letztern ebenfalls eine Spannung von



1 und man sieht leicht ein, daß jedes einzelne Glied einer stetigen Reihe von Wassertheilchen, deren eines Ende in Berührung steht mit einem Wassermolecül, welches sich unter dem Einfluß der chemischen Ziehwalt eines Zinktheilchens befindet, durch eine von Molecül zu Molecül gehende Induction in elektrische Spannung treten muß, dem Sinne und der Stärke nach gleich der Polarisation des ersten Wassermolecüles. Es bedarf wohl kaum der ausdrücklichen Bemerkung, daß auch unser Zinktheilchen durch das mit ihm in unmittelbarer Berührung stehende polarisirte Wassermolecül in der Weise elektrisch gespannt wird, daß die gegen das Wasser gekehrte Zinkseite positiv und die entgegengesetzte Seite negativ elektrisch ist.

Begränzen wir nun das vom Zink abstehende freie Ende einer stetigen Reihe polarisirter Wassertheilchen durch ein Molecül einer Materie, die gegen den Sauerstoff oder Wasserstoff des Wassers sich so gut als chemisch indifferent verhält, z. B. durch ein Platinmolecül, so wird auch dieses Metall von dem angränzenden polarisirten Wassertheilchen durch Induction polarisirt werden, eine Spannung von 1 erhalten und dessen vom Wasser abgekehrte oder äussere Seite  $+E$  zeigen. Würde man an dieses Platintheilchen eine zweite stetige Reihe von Wassermolecülen gränzen lassen, so sieht man leicht ein, daß jedes Glied dieser Reihe durch die inducirende Wirkung des Platintheilchens in gleichem Sinne und gleicher Stärke elektrisch gespannt werden müßte, in welchem das besagte Metalltheilchen es selbst ist; es müßte somit die Spannung der zweiten Reihe von Wassermolecülen  $= 1$  seyn. Brächten wir unser polarisirtes Platintheilchen mit dem einen Ende einer stetigen Reihe von Zink- oder andern metallischen Molecülen in Berührung, so würde auch die Spannung der Glieder dieser Reihe nur 1 betragen und keine Zunahme der elektrischen Polarität erfolgen können, wie viele einzelne Reihen von Metalltheilchen gleicher oder verschiedener Art wir auch in Berührung mit dem polarisirten Platinmolecül hinter einander aufstellen möchten; denn die Spannung dieser Rei-

hen wird nur durch Induction und nicht durch neu hinzukommende chemisch elektromotorische Kräfte hervorgerufen. Ganz anders aber verhält sich die Sache, wenn das am Ende einer stetigen Reihe polarisirter Wassertheilchen stehende Platinmolecül mit einem Zinktheilchen und dieses dann mit einem Wassermolecül in Berührung gesetzt wird. Durch Induction erhält dieses Wassertheilchen eine Spannung von 1, wie dies der Fall wäre mit irgend einem Theilchen irgend einer leicht inducirbaren Materie; dann kommt aber auch der oben besprochene chemisch-elektromotorische Einfluss unseres zweiten Zinktheilchens auf das angränzende Wassermolecül ins Spiel, welcher Einfluss dieses Wassertheilchen in gleicher Weise elektrisch spannt, in welcher es schon durch Induction polarisirt worden; es muss somit die Spannung des in Rede stehenden Wassermolecüles doppelt so groß werden, als sie es vorher war. Fügt man an das Wassertheilchen mit doppelter Spannung eine zweite stetige Reihe von Wassermolecülen, so werden nothwendiger Weise alle Glieder derselben durch Induction ebenfalls polarisirt werden und eine Spannung von 2 erlangen. Aber das Wassertheilchen mit doppelter Spannung übt seinen inducirenden Einfluss nicht nur in der Richtung der zweiten Wassermolecülreihe, sondern auch nach der entgegengesetzten Richtung hin aus und steigert daher auch die Polarisation aller der in dieser Richtung liegenden Metall- und Wassertheilchen von 1 auf 2, so dass alle stetig zusammenhängenden Molecüle unserer Vorrichtung in dem gleichen Zustande elektrischer Entzweiung sich befinden. Wird unsere zweite Wassermolecülreihe an ihrem freien, vom zweiten Zinktheilchen abstehenden Ende wieder von einem Platintheilchen begrenzt, so erlangt auch dieses durch Induction eine Spannung von 2, ebenso ein weiter angefügtes Zinktheilchen, wie auch ein mit letzterem in Berührung gesetztes Wassermolecül. Da aber letzteres durch die chemisch-elektromotorische Thätigkeit des mit ihm in Berührung stehenden dritten Zinktheilchens eine Spannung von 1 erhält, und das fragliche Wassermolecül durch vor-

angegangene Induction schon eine Spannung von 2 hatte, so muß dieselbe auf 3 erhoben, dann aber auch aus dem vorhin angegebenen Gründen in jedem Theilchen unserer Vorrichtung die Stärke der Polarisation um 1 vermehrt werden.

Die beschriebene Vorrichtung ist nun offenbar nichts anderes als eine Volta'sche Säule, und man begreift leicht, daß in eben dem Verhältniß, in welchem wir darin die Zahl der erwähnten Combinationen vergrößern, wir auch die Spannung einer solchen Säule steigern, so also, daß wenn die Spannung einer einzigen Combination  $= t$  ist, die Spannung von  $n$  Combinationen derselben Art  $= nt$  seyn wird.

Was nun die GröÙe von  $t$  in jeder einfachen Kette betrifft, so richtet sich dieselbe, wie bereits angedeutet, nach der chemischen Beschaffenheit ihrer Bestandtheile und verändert sich mit der Veränderung eines oder aller Kettenglieder. Haben wir z. B. in einem Fall eine Combination von Zink, Wasser und Platin, in einem andern Fall eine Kette von Zink, Wasser und Kupfer, so wird die Spannung der ersten Combination größer als die der zweiten seyn, weil in der ersten der Unterschied der Oxydirbarkeit der angewendeten Metalle größer als in der zweiten Combination und die Stärke der elektrischen Polarisation der Wassertheilchen immer diesem Oxydirbarkeitsunterschied proportional ist.

Aus voranstehender Erörterung erhellt, daß der zwischen der Ansicht der Contactisten und der meinigen bestehende Unterschied wesentlich darauf hinausläuft, daß ich den Sitz der elektromotorischen Kraft der besprochenen Säule oder Kette ausschließlich an die Berührungsstellen von Zink und Wasser setze und diese elektromotorische Kraft in der chemischen Anziehung suche, welche das Zink gegen den Sauerstoff des Wassers ausübt, während der Contactist die elektromotorische Kraft vorzugsweise an den Berührungsstellen von Zink und Platin thätig seyn läßt und von den chemischen Beziehungen des Zinkes

und Platins zu den Bestandtheilen des Wassers gänzlich absieht.

Würde es sich nun um nichts Weiteres als um die Erklärung der Thatsache handeln, daß in einer offenen Säule die Spannung mit der Zahl der Elemente wächst, so liegt am Tage, daß es völlig gleichgültig wäre, ob man in einer solchen Säule den Sitz der elektromotorischen Kraft dorthin oder daher schöbe, und ob man diese Kraft von chemischen Affinitäten oder etwas Anderem ableitete; denn die eine und die andere Hypothese fordert, daß die Spannung der Säule mit der Vermehrung ihrer Elemente zunehme. Es trifft somit meine Hypothese der ihr gemachte Vorwurf, welcher als der gewichtigste bezeichnet wurde, in keinerlei Weise, und steht dieselbe in vollkommenem Einklang mit den Ergebnissen der genauesten an der offenen Säule angestellten elektroökopischen Messungen, weshalb ich auch hoffen will, daß die Behauptung nicht werde wiederholt werden: es vermöge die chemische Theorie des Voltaismus die Spannungsverhältnisse der Säule nicht zu erklären.

Unter den von Hrn. Pfaff gegen meine Hypothese erhobenen Einwürfen findet sich auch der, daß ihr gemäß in gegebenen Fällen ein ganz anderer Volta'scher Erfolg eintreten sollte, als der ist, welcher in der Wirklichkeit erhalten wird. Ein solcher Fall ist für den Kieler Physiker folgender: Ein Trog sey an einem seiner Enden mit einer Zinkplatte *a*, am andern Ende mit einer Platinplatte *c* begränzt und werde das den Trog füllende Wasser durch eine Zinkplatte *b* in zwei Hälften getrennt. Hr. Pfaff meint nun, daß nach meiner Theorie beim Herstellen einer leitenden Verbindung zwischen der Zinkplatte *a* und der Platinplatte *c* kein Strom auftreten dürfe, weil die beiden Zinkplatten eine gleich starke chemische Anziehung gegen den Sauerstoff des zwischen sie gestellten Wassers ausüben, dieses Wasser somit nicht elektrisch polarisirt werden und deshalb auch keinen Strom liefern könne. Der Versuch zeige aber, daß ein Strom von der Platinplatte *c* zu der Zinkplatte *a* und von da durch die beiden Wasserhälften gehe. Hr. Pfaff hat vollkom-

men Recht, wenn er behauptet, daß die beiden Seiten der Zinkplatten, welche dem zwischen *a* und *b* stehenden Wasser zugekehrt sind, auf letzteres keinen polarisirenden Einfluß ausüben können, da ihre gegen den Sauerstoff dieses Wassers gerichteten Anziehungen gleich stark, aber einander entgegengesetzt sind, sich somit aufheben und das Wasser nicht zu polarisiren vermögen; der Kieler Physiker hat aber vergessen an die Seite des Zinkstückes *b* zu denken, welche gegen das zwischen ihr und dem Platin gelegene Wasser sieht. Diese Zinkseite polarisirt zunächst die mit ihr unmittelbar in Berührung stehenden Wassermoleculen, diese wieder durch Induction die nächstliegenden Wassertheilchen, und diese von Wassermolecul zu Wassermolecul gehende Induction polarisirt endlich auch die Theilchen der Platinplatte. Es ist aber klar, daß die durch besagte Zinkseite polarisirten Wassertheilchen auch inducirend nach der entgegengesetzten Richtung hin, also zunächst auf die Theilchen der Zinkplatte *b* und von da aus durch das hinter ihr liegende Wasser auf die Moleculen der Zinkplatte *a* wirken. Gemäfs den oben entwickelten Grundsätzen muß in der besprochenen Vorrichtung die Polarisation aller ihrer Theilchen so seyn, daß die Außenseiten oder die vom Wasser abgewendeten Seiten der Theilchen der Zinkplatte *a* negative, die Außenseiten der Theilchen der Platinplatte *c* aber positive Polarität haben, was erfahrungsgemäfs ist und die vorhin erwähnte Stromerscheinung vollkommen erklärt. Nach dieser Erörterung erachte ich es für überflüssig die weiteren Einwürfe Pfaßs zu widerlegen, welche sich auf die Ergebnisse noch anderer mit seiner Vorrichtung angestellten Versuche stützen; denn bei richtiger Anwendung der obersten Grundsätze meiner Theorie auf die angeführten Fälle wird man leicht finden, daß auch letztere ganz einfache Consequenzen dieser Theorie sind.

Eine Einwendung ganz anderer Art, die der verdienstvolle Kieler Naturforscher gegen einen Hauptsatz meiner Theorie gemacht hat, kann ich jedoch nicht mit Stillschweigen übergehen, da dieselbe, wenn gegründet, sicherlich das

Ganze dieser Theorie unzulässig machte. Hr. Pfaff ist der Meinung: es sey den Leitungsgesetzen der Elektrizität entgegen, daß die Theilchen so vollkommener Leiter, wie die Metalle sind, in den von mir vorausgesetzten elektrisch-polaren Zustand zu treten vermögen. Bei der Wichtigkeit dieses Streitpunktes sey es mir gestattet, etwas umständlich mich darüber auszusprechen.

Ich theile ganz und gar die Ansicht Faraday's, gemäß welcher es unmöglich ist, daß irgend ein Theilchen irgend einer Materie entweder bloß positiv oder bloß negativ elektrisch werden könne. Ein Körpertheilchen elektrisiren heist: in ihm eine Thätigkeit hervorrufen, welche nach entgegengesetzten Richtungen hin entgegengesetzt wirkt, oder es ist ein so erregtes Theilchen nach der gewöhnlichen physikalischen Redeweise auf einer seiner Seiten positiv, auf der anderen negativ. Diese gleichzeitige Doppelthätigkeit oder Polarität ist ein Grundcharakter dessen, was man den elektrischen Zustand eines Körpertheilchens oder schlechtweg Elektrizität heist. Hiernach kann von der Anhäufung nur einer Elektrizität auf einem Molecül oder Körper eben so wenig, als von einer fortschreitenden Bewegung einer einzigen Elektrizität über oder durch einen Körper die Rede seyn, d. h. davon, daß eine Elektrizität, wie Wasser etwa, in einem Behälter angehäuft und von da aus zum Abfließen gebracht werden könne. Ein positiv geladener Conductor z. B. ist für mich nichts anderes, als ein Körper, dessen Oberflächetheilchen auf ihren der umgebenden Luft zugekehrten Seiten positiv, auf ihren einwärts gerichteten Seiten negativ sind. Dieser polare Zustand der Oberflächetheilchen übt einen inducirenden Einfluß aus, theils auf die einwärts liegenden Theilchen des Conductors selbst, theils auf die benachbarten Theilchen der umgebenden Luft, so daß von der Oberfläche des Conductors aus durch alle mit ihr stetig unter einander zusammenhängend gewichtigen Molecüle eine Inductionswirkung geht. Dieser Vorstellung gemäß bestünde somit die positive Ladung unseres Conductors darin, daß

sowohl seine eigenen Theilchen als diejenigen der ihn umgebenden Körper in einem bestimmten Sinne elektrisch polarisirt oder gespannt wären. Falls die Anordnung der elektrischen Pole aller dieser Theilchen die umgekehrte von derjenigen ist, die eben erwähnt worden, nennen wir den Conductor negativ geladen. Entladung eines solchen Conductors oder irgend eines irgendwie elektrisirten Körpers ist völlig gleichbedeutend mit Aufhebung der elektrischen Polarität seiner Theilchen.

Wie man aus dem Gesagten leicht begreift, kommt die Fähigkeit der Körpertheilchen, sich elektrisch polarisiren und depolarisiren zu lassen, bei allen elektrischen Vorgängen ins Spiel und ist das, was man statische Elektricität eines Körpers nennt, der bipolare Zustand seiner Theilchen. Die sogenannte strömende Elektricität hat man als den Zustand zu betrachten, in welchem die Körpertheilchen sich befinden, während die durch irgend eine Ursache in ihnen hervorgerufenen elektrischen Polaritäten wieder verschwinden.

Leitungsfähigkeit eines Körpers für Elektricität ist gleichbedeutend mit der elektrischen Polarisirbarkeit seiner Theilchen und die Leitung der Elektricität selbst durch einen Körper hindurch betrachte ich als zwei der Zeit nach unendlich nahe zusammenfallende Thätigkeiten, nämlich als Polarisation und Depolarisation der aneinander gereiheten Theilchen eines solchen Körpers, wobei erstere Thätigkeit der letztern nothwendig vorangeht. Je schwieriger die Theilchen eines Körpers durch Induction oder anderweitige Einflüsse sich polarisiren lassen, um so schwieriger findet in ihnen, einmal polarisirt, auch die Depolarisation statt, und es sind deshalb gute Leiter solche Körper, deren Theilchen sich leicht, und schlechte Leiter solche Materien, deren Theilchen sich schwierig polarisiren und depolarisiren lassen.

Mag es sich aber mit der Richtigkeit der im Voranstehenden entwickelten Ansichten verhalten, wie da will, so giebt es einige wohl bekannte Thatsachen, welche zur An-



nahme eines elektrisch-polaren Zustandes der Körpertheilchen führen, dessen Möglichkeit von Hrn. Pfaff, als mit den Leitungsgesetzen der Elektricität im Widerspruch stehend, bestritten wird. Eine Thatsache dieser Art ist der Zustand, in den ein isolirter metallischer Körper tritt, unter den inducirenden Einfluß z. B. eines positiv geladenen Conductors gestellt. Die statisch elektrischen Erscheinungen, welche unter diesen Umständen an den besagten isolirten Körper auftreten, können meines Bedünkens nur durch die Annahme erklärt werden, daß die Seiten der Theilchen dieses Metalles, welche dem inducirenden Conductor zugekehrt sind, im negativen Zustande, die vom Conductor abgekehrten Seiten im positiven sich befinden. Trotz der großen Leitungsfähigkeit des Metalles dauert in letzterem der Zustand elektrischer Entzweigung fort, so lange der inducirende Einfluß des Conductors währt. Es ist überhaupt klar, daß das, was wir im Deutschen „Elektrisiren durch Vertheilung“ nennen, gar nicht möglich wäre, wenn nicht Metalltheilchen mit entgegengesetzt elektrischen Polen sich berühren könnten, ohne daß zwischen denselben eine Ausgleichung statt fände. Auch die offene hydroelektrische Kette oder Säule liefert einen sprechenden Beweis von der Polarität eines Systemes in einer bestimmten Ordnung sich berührender Theilchen gut leitender Körper, und vollends endlich der von den Contactisten so viel besprochene sogenannte Volta'sche Fundamentalversuch! Läßt man denn nicht in demselben zwei gut leitende Metalle sich innig berühren und wird nicht versichert, daß dessen ungeachtet das eine Metall positiv, das andere negativ werde? Warum gleichen sich denn hier, trotz der vortrefflichen Leitungsfähigkeit der in Berührung gesetzten Körper, die hervorgerufenen elektrischen Gegensätze nicht sofort wieder aus, oder vielmehr, warum treten überhaupt, trotz des erwähnten Umstandes, dennoch an den sich berührenden Metallen solche elektrischen Gegensätze auf? Sollte dieß nicht auch den Leitungsgesetzen der Elektricität entgegen seyn? Wenn nun der Contactist

zur Erklärung dieser Erscheinung behauptet, seine elektromotorische Kraft bringe zwei Wirkungen hervor: sie trenne nicht nur die in den Metallen vereinigten Elektricitäten, sondern halte diese, einmal getrennt, auch auseinander, so wird man mir erlauben, für meine elektromotorische Kraft die gleiche Wirksamkeit in Anspruch zu nehmen. Von zwei Sachen die eine: entweder trifft der von Hrn. Pfaff erhobene Einwurf meine Hypothese, oder er trifft sie nicht. Ist ersteres der Fall, so können die von dem Kieler Physiker den Leitungsgesetzen entnommenen Gründe gerade so gut gegen die Contacttheorie, als gegen die von mir aufgestellte Hypothese geltend gemacht werden.

Es sey mir gestattet, noch eine Thatsache zur Sprache zu bringen, welche von den Contactisten zu Ungunsten der chemischen Theorie ausgelegt worden ist. Angestellten Messungen zufolge bleibt sich die Gröfse der elektromotorischen Kraft zweier Metalle z. B. von Platin und Zink merklich gleich, welches auch die oxyelektrolytische Flüssigkeit sey, mit welcher sie zur Kette verbunden werden, ob z. B. mit reinem Wasser, oder mit wasserhaltiger Schwefelsäure, Salpetersäure, Kalilauge u. s. w. Da nun derartige Flüssigkeiten in sehr von einander abweichender Weise auf das eine Metall des erwähnten Plattenpaares chemisch einwirken, bevor die Kette geschlossen ist, z. B. das Zink entweder gar nicht oder aber lebhaft angegriffen wird, so wurde aus der unter so verschiedenen Umständen sich zeigenden Unveränderlichkeit der Gröfse des elektromotorischen Vermögens der Schlufs gezogen, dafs der Hauptsitz desselben an der Contactstelle der Metalle und nicht an den Berührungspunkten des oxydirbareren Metalles und der oxyelektrolytischen Flüssigkeit der Kette sich befinde und somit die chemische Theorie des Voltaismus unrichtig sey.

Man sieht leicht ein, dafs die eben erwähnte Thatsache mit meiner Ansicht über die Natur und den Sitz der elektromotorischen Kraft einer hydroelektrischen Kette nicht nur nicht im geringsten Widerspruch steht, sondern eben-

falls eine einfache Consequenz derselben ist. Die Gröfse der elektromotorischen Kraft, welche zwei Metalle in einer oxyelektrolytischen Flüssigkeit zeigen, ist für mich, wie oben schon erwähnt, gleich dem Unterschied der Grade ihrer Oxydirbarkeit, oder noch genauer ausgedrückt, gleich dem Unterschied der Stärke, mit welcher diese Metalle den Sauerstoff des Wassers oder irgend eines oxyelektrolytischen Körpers anziehen. Ob nun die Metalle in entgegengesetzten Richtungen ihre Anziehung ausüben, gegen den Sauerstoff des reinen Wassers z. B., oder gegen den Sauerstoff von Wasser, das mit Schwefelsäure, Kali u. s. w. vergesellschaftet ist, immer bleibt der zwischen der Gröfse dieser Anziehungen bestehende Unterschied der gleiche, folglich erhält sich auch die Gröfse der elektromotorischen Kraft unverändert.

Wie also dem Contactisten bei seinen Kettencombinationen mit gleichbleibenden zwei Metallen und wechselnden oxyelektrolytischen Flüssigkeiten die Gröfse seiner elektromotorischen Kraft sich unverändert erhalten mufs, so auch wie die meinige; ihm bleibt unverändert der Contact des gleichen Metallpaares, mir der Unterschied der Oxydirbarkeit der Metalle oder der Contact des gleichen oxydirbaren Metalles mit dem Wasser.

Dafs dieselben zwei Metalle, mit verschiedenen oxyelektrolytischen Flüssigkeiten zur Kette verbunden, dennoch verschiedene Stromintensitäten zeigen, erkläre ich natürlich, wie die Contactisten, d. h. aus dem verschiedenen Leitungswiderstand dieser Flüssigkeiten, oder um meine eigene Sprache zu reden, aus dem verschiedenen Einflufs, den die mit dem Wasser vergesellschafteten Stoffe auf die Polarisirbarkeit der Wassermoleculé ausüben. Alle Substanzen, welche die Polarisirbarkeit der Wassermoleculé erleichtern, erhöhen auch die Stromintensität, indem, wie bereits angedeutet, der Grad der Leitungsfähigkeit oder des Leitungswiderstandes einer Materie nichts anderes ist als der Grad der Leichtigkeit oder Schwierigkeit, d. h. der Schnelligkeit oder Langsamkeit, mit der die Theilchen dieser Ma-

terie sich elektrisch polarisiren oder depolarisiren lassen. Aus Gründen, die uns noch völlig unbekannt sind, werden die Theilchen des reinen Wassers schwieriger polarisirt und depolarisirt, als diejenigen des säure- oder kalihaltigen Wassers u. s. w. In einer z. B. aus Zink, Platin und reinem Wasser zusammengesetzten Kette wird deshalb eine kleinere Menge der beiden Elektricitäten erst in Spannung treten und dann zur Ausgleichung kommen, als die Menge der Elektricitäten beträgt, welche in der gleichen Zeit zur Entzweigung und Wiedervereinigung gelangen, in einer Kette ebenfalls aus Zink, Platin und Wasser bestehend, welches letztere jedoch mit einem sauren, salzigen u. s. w. Körper vergesellschaftet ist. Unterschied der Stromintensitäten zweier Ketten ist aber gleichbedeutend mit dem Unterschied der Mengen der Elektricitäten, die in diesen Ketten in gleichen Zeiten zur Spannung und Ausgleichung kommen.

Nachdem ich versucht habe zu zeigen, daß die an Ketten und Säulen auftretenden elektrischen Spannungs- und Strömungserscheinungen, wie auch die Gesetze nach welchen dieselben erfahrungsgemäß stattfinden, durch meine Hypothese ebenso genügend als durch die Ansicht der Contactisten erklärt werden können, so bleibt mir noch übrig die Gründe anzugeben, welche mich bestimmen, an die Stelle der Volta'schen Lehre eine andere zu setzen.

Möglichst viele Erscheinungen aus möglichst wenigen Ursachen abzuleiten, ist mit Recht ein auf allen Forschungsgebieten befolgter Grundsatz. In Uebereinstimmung mit demselben darf man daher keine eigenthümliche Kraft für das Hervorrufen der Volta'schen Erscheinungen voraussetzen, wenn es möglich ist, letztere auf eine Thätigkeit zurückzuführen, die schon bekannt ist, d. h. deren Annahme dazu dient, ganze Reihen anderartiger Erscheinungen zu erklären.

Als eine solche Kraft sehe ich dasjenige Etwas an, was verschiedenartige Materien bestimmt, zu gleichartig erscheinenden Körpern zusammenzutreten und was man chemische Anziehungskraft zu nennen beliebt hat. Die beiden

Gebiete der chemischen und Volta'schen Erscheinungen fallen in der Wirklichkeit so nahe zusammen, daß der unbefangene Forscher nicht umhin kann, zwischen denselben die innigste Verknüpfung, d. h. ein Verhältniß zu vermuthen gleich demjenigen, das zwischen Ursache und Wirkung besteht. Eine solche Vermuthung ist in der That auch schon früh ausgesprochen worden, was eben Anlaß zu dem so lange über den Quell der Volta'schen Elektricität geführten Streit gegeben hat. Niemand kann die Verdienste, welche der Begründer der Contacttheorie um die Wissenschaft sich erworben, höher anschlagen, als ich es thue; dies verhindert mich aber nicht der Meinung zu seyn, daß der italienische Physiker viel zu wenig Chemiker, oder vielmehr, daß die Chemie zur Zeit Volta's noch nicht weit genug vorgerückt war, als daß er oder seine Zeitgenossen eine richtige Einsicht hätten haben können in den Zusammenhang, welcher zwischen den chemischen und elektrischen Erscheinungen besteht. Die von dem großen Naturforscher aufgestellte Theorie der Säule konnte daher, trotz des eminenten Scharfsinnes ihres Urhebers, nicht anders als unvollkommen, lückenhaft und theilweise irrig seyn.

In wenigstens eben so große Irrthümer verfielen aber auch diejenigen, welche, den Metallen die Fähigkeit absprechend, durch gegenseitige Berührung in entgegengesetzt elektrische Zustände sich zu versetzen, behaupteten: es liege die Ursache des hydroelektrischen Stromes in der chemischen Verbindung eines der Metalle der Kette oder Säule mit einem Bestandtheil des feuchten Leiters, z. B. in der wirklichen Oxydation eines solchen Metalles, welche Oxydation der Zeit nach dem Auftreten des Stromes vorausgehe.

Die Contactisten hatten Unrecht, daß sie die chemische Anziehung nicht als elektromotorische Kraft anerkannten, und die Vertheidiger der chemischen Theorie täuschten sich, indem sie behaupteten, daß der Störung des elektrischen Gleichgewichtes einer Kette oder Säule immer ein che-

chemischer Act der Verbindung oder Trennung innerhalb dieser Vorrichtungen oder Stromerscheinung vorausgehen müßte und daß die in der geschlossenen Säule oder Kette wirklich stattfindenden chemischen Vorgänge nicht die Wirkung (wie dieß die Contactisten mit Recht annehmen) sondern die Ursache des Stromes seyen.

Ich glaube, daß die Zeit zum Abschließen eines Vergleichs zwischen den beiden Rivaltheorien des Voltaismus gekommen ist, denn es liegen jetzt den Streitenden so viele klar redende Thatsachen vor, daß ihrer Autorität jeder Forscher sich gern unterwerfen wird, dem es mehr um den Besitz der Wahrheit, als um das Aufrechterhalten seiner bisherigen Meinung zu thun ist, der mit andern Worten mehr Wahrheitsliebe als Eitelkeit und Eigenliebe hat. Was mich selbst betrifft, so stehe ich gar nicht an, offen und unverholen zu bekennen, daß ich früher im Sinne der chemischen Theorie Manches vertheidigte, was ich jetzt als Irrthum Preis gebe und umgekehrt gewisse Behauptungen der Contactisten als irrthümlich betrachtete, welche ich nun für vollkommen begründet halte.

Nach dieser Abschweifung komme ich endlich zur summarischen Beantwortung der Frage: warum ich, trotz des sogenannten Volta'schen Fundamentalversuches <sup>1)</sup> und anderer Vorzüge der Volta'schen Lehre, dennoch der von mir aufgestellten Theorie den Vorrang einräume. Meine Antwort lautet, wie folgt:

1. Weil die Contactshypothese absieht und absehen muß, als von einer elektromotorischen Ursache, von allen chemischen Beziehungen der Stoffe zu einander, welche in die Zusammensetzung einer hydroelektrischen Kette oder Säule eingehen; während andererseits die Erfahrung lehrt, daß in allen bis jetzt beobachteten Fällen zwischen den Volta'schen Erscheinungen hydroelektrischer Vorrichtungen und dem chemischen Verhalten ihrer Bestandtheile zu einander eine innige Beziehung stattfindet.

1) Ueber diesen Versuch behalte ich mir vor in einem spätern Aufsatz zu reden.

2. Weil aus den chemischen Beziehungen der Bestandtheile hydroelektrischer Combinationen zu einander immer mit Sicherheit vorausgesagt werden kann, in welchem Sinne die Polarisation oder Spannung derselben erfolge, welche relative Stärke sie haben, in welcher Richtung der Strom in geschlossenen Ketten sich bewegen werde u. s. w., während die Contactshypothese keine solche Anhaltspunkte hat und die eben bezeichneten Verhältnisse immer erst durch den Versuch in neu construirten Ketten ermitteln muß.

3. Weil endlich die Contactshypothese zum Behufe der Erklärung der Volta'schen Erscheinungen eine neue Kraft voraussetzt und zwar eine Kraft, deren Wirkungsgröße in gar keinem endlichen Verhältnisse zur Größe der Massen der Materien steht, in denen man sie (die Kraft) wirksam seyn läßt, eine Kraft also, welcher man ununterbrochene Arbeit zumuthet, ohne daß ihr gestattet wäre, sich je zu erschöpfen; während dagegen die chemische Theorie aus einer schon durch anderweitige Wirkungen bekannten Kraft auch die Volta'schen Erscheinungen entspringen und dieselbe nach bekannten Gesetzen wirken läßt. Aus diesen Gründen ziehe ich meine Erklärungsweise der Contactshypothese Volta's und seiner Nachfolger ganz entschieden vor und bin der Meinung, daß jene mehr als diese dem jetzigen Stand der Wissenschaft genüge. Indem ich aber eine solche Meinung hege, gebe ich nicht nur gerne zu, sondern bin selbst auf das lebhafteste davon überzeugt, daß auch der von mir gemachte Erklärungsversuch noch sehr weit von einer vollkommenen Theorie des Voltaismus entfernt ist; denn nur zu deutlich sehe ich es ein, daß nicht eher von der Aufstellung einer solchen Theorie ernsthaft die Rede seyn kann, vor Allem das Wesen der Elektrizität und deren Beziehungen zum Chemismus unendlich viel genauer gekannt und tiefer erforscht seyn müssen, als dies gegenwärtig der Fall ist.

Basel im Juli 1849.



## II. Ueber die endosmotischen Aequivalente und die endosmotische Theorie; von C. Ludwig in Marburg.

(Aus Henle und Pfeifer's Zeitschrift für rationelle Medicin VIII. Bd.

1. Heft., vom Hrn. Verfasser im Auszuge mitgetheilt).

Die bei den folgenden Diffusionsversuchen angewendete Untersuchungsmethode unterscheidet sich von der Jolly'schen nicht wesentlich <sup>1)</sup>. — Die Harnblase des Schweins wurde nach der Vorschrift gerade so auf die Röhre gebunden, und auf ähnliche Weise auch ihre Dichtigkeit geprüft; statt in die Luft, wurde das mit Wasser gefüllte Rohr in ein Gefäß mit Wasser gestellt, so daß ein Niveauunterschied von einigen Zollen blieb. Indem man hiedurch die Tropfenspannung vermied, konnte man sicher seyn, daß die Ursache des langsamen Sinkens der Flüssigkeit in dem Widerstande der Membran lag. Es wurden nur solche Hautstücke gewählt, bei welchen ein mehrzölliger Druck in 24 Stunden kein merkliches Sinken veranlafste. Um dasselbe Hautstück zu recht vielen Versuchen benutzen zu können, und um es zu Beginn jedes neuen Versuchs in gleichem Zustand anzuwenden, wurde es nach jedem Versuch mit der entleerten Röhre 24 Stunden in destillirtes Wasser gehängt, und dann an der Luft getrocknet. Wenn sich die ersten Spuren oder nur der Verdacht eines faden Geruchs einstellten, wurde Rohr und Blase wiederholt in Alkohol gelegt. Durch diese Vorsichtsmafsregeln ist es gelungen 16 Membranstücke 2½ Monat hindurch, während deren sie fortdauernd im Gebrauche waren, in allen ihren Eigenschaften und namentlich in der zu erhalten, daß sie dieselben endosmotischen Erscheinungen veranlassen.

Um die äußere Flüssigkeit zu allen Zeiten gleich zu erhalten, wurden bei destillirtem Wasser die Regeln von Jolly

1) Siehe das vorhergehende Heft dieser Annalen.

angewendet; gebrauchte man Salzlösungen als äussere Flüssigkeit, so wurde ihre Menge so bedeutend genommen, dass die Veränderung, welche in ihrer Zusammensetzung durch den jeweiligen endosmotischen Strom eintreten musste, in die Grenzen der analytischen Fehlerquellen, d. h. in die  $\frac{1}{100} - \frac{1}{1000}$  eines Procents fielen.

In einzelnen Fällen, in welchen mit constanter innerer und äusserer Concentration gearbeitet werden sollte, wurde in das Innere der Röhre eine beträchtliche Menge von krySTALLISIRTEM Salz gelegt, und das Rohr schon eher dem endosmotischen Strom entzogen, als alles Salz gelöst war. Es leistet dieses Mittel bei den angewendeten Salzen —  $\text{Na Cl}$  u.  $\text{Na S} + 10 \text{ Aq}$  — nur für Kochsalz in weitere Temperaturgränzen, für Glaubersalz nur in engeren das Verlangte. In der That wurde aber in so engen Gränzen gearbeitet, dass auch für Glaubersalz die Methode zum Ziele führte. — In allen Fällen wurde der endosmotische Strom eher unterbrochen, ehe die Zusammensetzung der äusseren und innern Flüssigkeit gleich geworden war.

Um die Verdunstung zu verhüten, wurden die Röhren leicht verkorkt und dann folgendermassen aufgestellt. Mittelst eines gerollten Papiers wurden sie in runde Löcher eines starken Bretts gehängt; dieses Brett benutzte man als Deckel des Gefässes mit der äusseren Flüssigkeit und es konnten nun die in den Löchern verschiebbaren Röhren nach Belieben tief in die Flüssigkeit eingesenkt werden. Um die Röhren legte man auf das Brett eine dicke Lage ausgeschnittenen und täglich mehrmals befeuchteten Löschpapiers und stülpte auf dieses eine Glasglocke, so dass die Röhren mit ihren verkorkten Enden in einen fortwährend mit Wasser gesättigten Raum ragten.

Die Einflüsse der Temperatur wurden dadurch eliminirt, dass man jedesmal gleichzeitig 4 Röhren, in denen Flüssigkeiten von verschiedenen Concentrationen enthalten waren, dem Versuche unterwarf, resp. in dasselbe Brett und demnach in dieselbe äussere Flüssigkeit setzte.

Es versteht sich von selbst, dass man so oft wie möglich

den Niveauunterschied der innern und äussern Flüssigkeit ausglich.

Die Wägungen endlich suchte ich dadurch genauer zu erhalten, dafs jedesmal vor dem Einsetzen das trockene Rohr tarirt, und jedesmal nach Beendigung des Versuchs auch das mit Löschpapier aufsen und innen wohl aber rasch getrocknete Rohr leer zurückgewogen wurde.

Die absolute Menge der zu Ende des Versuchs in der Röhre befindlichen festen Substanz wurde bei Lösungen aus dem durch Eintrocknen bestimmten Procentgehalt und bei Gegenwart von Krystallen durch Eintrocknen des wiederholt ausgewaschenen Inhalts bestimmt.

Man darf sich aber nicht verhehlen, dafs trotz aller Vorsicht der Methode und Arbeit, die Fehlergränzen für das Salz in die Mgr., für die Flüssigkeit in die Cgr. fallen. Die Fehlerquellen liegen in dem Beschlagen der Röhren, der Verdunstung von der äusseren Hautfläche beim Wiegen, in den Fehlern bei Bestimmung des Procentgehalts; namentlich bedaure ich jetzt, aus einem grossen Vorrath käuflichen  $\text{Na S} + 10 \text{ Aq}$  mir die Stücke zu den Versuchen mit krystallisirtem Salz ausgewählt zu haben; vier Analysen seines Wassergehalts differirten in dem  $\frac{1}{10}$  der Procente, wodurch schon bedeutendere Abweichungen in der Berechnung der von mir angewendeten Mengen eintraten. Offenbar enthielten die Krystalle noch Mutterlauge. Alle diese Fehler sind aber noch nicht so bedeutend, um wesentliche Aenderungen in den wahren Resultaten zu verdecken.

Wir fügen hier sogleich unsere Beobachtungen, die auf diese Weise erhalten wurden, an.

## I. Versuchsreihe mit Glaubersalz.

Rohr.	Dauer in Stund.	Tem- pera- tur nach Reau- mur.	Concentration der ur- sprüngl. Flüssigkeiten		Concen- trat. der innern Flüssigk. zu Ende des Ver- suchs.	Mengen in Gr.		
			äußere.	innere.		des ausge- treten.	des einget- reten. Wass- ers.	Ver- hält- niss- zahl.
VII.	119	0,25°	0,920\.	2,010\.	1,120\.	0,166	2,720	1:16,3
VII.	187	2°	0,904\.	1) Na S kryst.	2,421\.	1,770	22,185	1:12,5
VII.	113	5°	0,0\.	5,084\.	0,428\.	0,587	18,743	1:31,9
VII.	138,0	6,5°	0,0\.	5,084\.	0,428\.	0,772	16,229	1:21,0
VIII.	119,0	0,25°	0,920\.	5,23\.	1,212\.	0,483	9,532	1:19,7
VIII.	187,0	2°	0,904\.	Na S kryst.	1,422\.	1,455	25,698	1:17,5
VIII.	113,0	5°	0,0\.	5,084\.	0,392\.	0,582	24,588	1:42,2
VIII.	138,0	6,5°	0,0\.	5,084\.	0,403\.	0,823	23,129	1:28,1
IX.	119,0	0,25°	0,920\.	Na S kryst.	1,308\.	0,907	12,861	1:10,0
IX.	187,0	2°	0,904\.	5,230\.	1,055\.	0,546	8,802	1:16,1
IX.	113,0	3°	0,0\.	Na S kryst.	1,125\.	1,691	36,088	1:23,2
IX.	138,0	6,5°	0,0\.	Na S kryst.	0,732\.	1,913	27,181	1:14,2
X.	124,0	0,25°	0,920\.	5,23\.	1,395\.	0,574	7,944	1:13,9
X.	188,0	2°	0,904\.	5,23\.	1,142\.	0,661	9,423	1:14,2
X.	116,0	5°	0,0\.	Na S kryst.	0,418\.	1,225	20,703	1:16,0
X.	140,5	6,5°	0,0\.	2) Na S kryst.	1,242\.	2,551	25,280	1: 9,9
XI.	186	0°	1,015\.	Na S kryst.	1,296\.	1,320	6,964	1: 5,2
XI.	160,0	6°	1,811\.	5,084\.	2,273\.	0,411	2,218	1: 5,3
XI.	287	6°	4,64\.	Na S kryst.	4,787\.	2,207	11,543	1: 5,2
XI.	89,5	6,5°	0,0\.	Na S kryst.	5,786\.	4,198	24,806	1: 5,9
XI.	111,0	8°	0,0\.	5,358\.	0,178\.	0,952	7,883	1: 8,2
XI.	120,0	8,5°	0,0\.	1,028\.	0,030\.	0,243	5,922	1:24,3
XII.	187,0	0°	1,015\.	Na S kryst.	1,313\.	0,974	5,147	1: 5,2
XII.	160,0	6°	1,811\.	5,084\.	2,265\.	0,433	2,331	1: 5,3
XII.	287	6°	4,64\.	Na S kryst.	5,067\.	2,962	15,788	1: 5,3
XII.	89,5	6,5°	0,0\.	Na S kryst.	3,225\.	4,638	25,883	1: 5,5
XII.	111,0	8°	0,0\.	5,359\.	0,218\.	1,155	9,318	1: 8,0
XII.	120,0	8,5°	0,0\.	1,028\.	0,029\.	0,254	5,980	1:23,5
XIII.	186,5	0°	1,15\.	5,230\.	1,324\.	0,535	2,901	1: 5,4

1) Bei dieser Temperatur lösen sich ungefähr 5 — 6\% wasserfreies Na S.

2) Bei dieser Temperatur lösen sich 6 — 7\% wasserfreies Na S.

Rohr.	Dauer in Stund.	Tem- pera- tur nach Reau- mur.	Concentration der ursprünglichen Flüssigkeiten		Concen- trat. der innern Flüssigk. zu Ende des Ver- suchs.	Mengen in Gr.		Ver- hält- niss- zahl.
			äußere.	innere.		des ausge- treten. Salzes.	des einge- treten. Wass- ers.	
XIII.	183,5	0°	1,212\.	Na S kryst.	1,274\.	1,664	8,777	1: 5,3
XIII.	160,0	6°	1,811\.	Na S kryst.	2,211\.	1,566	8,484	1: 5,4
XIII.	287,5	6°	4,64\.	5,358\.	4,720\.	0,091	0,398	1: 4,3
XIII.	89,5	6,5°	0,0\.	5,358\.	0,167\.	0,878	7,305	1: 8,3
XIII.	111,0	8°	0,0\.	Na S kryst.	1,807\.	5,447	37,156	1: 6,8
XIII.	120,0	8,5°	0,0\.	1,028\.	0,038\.	0,216	5,087	1: 23,6
XIV.	187	0°	1,015\.	5,23\.	1,288\.	0,561	2,899	1: 5,1
XIV.	183	0°	1,212\.	Na S kryst.	1,680\.	2,422	12,309	1: 5,0
XIV.	160	6°	1,811\.	Na S kryst.	2,383\.	2,337	12,245	1: 5,2
XIV.	90,5	6,5°	0,0\.	5,358\.	0,334\.	0,874	6,535	1: 7,4
XIV.	111,0	8°	0,0\.	Na S kryst.	1,463\.	5,597	36,813	1: 6,5
XIV.	120,0	8,5°	0,0\.	1,028\.	0,031\.	0,225	4,779	1: 21,2
XV.	233	0°	2,880\.	Na S kryst.	3,324\.	1,329	7,286	1: 5,4
XV.	138	4°	2,726\.	5,084\.	2,833\.	0,268	1,377	1: 5,1
XV.	116	7°	0,0\.	5,084\.	0,185\.	0,787	7,999	1: 10,1
XV.	90	6°	0,0\.	Na S kryst.	3,219\.	3,039	16,979	1: 5,5
XV.	70	5°	0,0\.	Na S kryst. (6,455\.)	6,455\. (noch Kryst.)	2,118	12,459	1: 5,8
XV.	112	7°	0,0\.	1,028\.	0,048\.	0,149	3,355	1: 22,5
XVI.	233	0°	2,880\.	Na S kryst.	2,991\.	0,988	5,648	1: 5,7
XVI.	138	4°	2,726\.	5,084\.	2,739\.	0,282	1,512	1: 5,3
XVI.	116,5	7°	0,0\.	5,084\.	0,177\.	0,751	7,896	1: 10,5
XVI.	90,0	6°	0,0\.	Na S kryst.	3,844\.	2,898	16,859	1: 5,8
XVI.	70	5°	0,0\.	1,028\.	0,162\.	0,148	3,203	1: 21,6
XVI.	112	7°	0,0\.	Na S kryst. noch Na S kryst. enthalt.	noch Na S kryst. enthalt.	3,615	24,416	1: 6,7
XVII.	233	0°	2,880\.	5,23\.	2,950\.	0,311	1,618	1: 5,2
XVII.	138	4°	2,726\.	Na S kryst.	2,979\.	1,240	6,533	1: 5,2
XVII.	116,5	7°	0,0\.	Na S kryst.	0,564\.	3,210	19,184	1: 5,9
XVII.	90,0	6°	0,0\.	5,084\.	0,259\.	0,820	7,107	1: 8,6
XVII.	70,0	5°	0,0\.	Na S kryst. Noch Na S kryst.	Noch Na S kryst.	2,914	16,792	1: 5,7
XVII.	112	7°	0,0\.	1,028\.	0,066\.	0,199	4,596	1: 23,1
XVIII.	233	0°	2,880\.	5,23\.	2,951\.	0,290	1,490	1: 5,1

Rohr.	Dauer in Stund.	Tem- pera- tur nach Reau- mur.	Concentration der ursprünglichen Flüssigkeiten		Concen- trat. der innern Flüssigk. zu Ende des Ver- suchs.	Mengen in Gr.		
			äußere.	innere.		des ausge- treten. Salzes.	des einge- treten. Wassers.	Ver- hält- niß- zahl.
XVIII.	138	4°	2,726%	Na S kryst.	3,487%	1,551	8,170	1: 5,2
XVIII.	116	7°	0,0%	Na S kryst.	0,351%	2,859	17,203	1: 6,0
XVIII.	190,0	6°	0,0%	5,084%	0,322%	0,988	8,306	1: 8,5
XVIII.	70	5°	0,0%	1,028%	0,111%	0,171	4,360	1:25,4
XVIII.	112	7°	0,0%	Na S kryst.	Noch Na S kryst.	5,120	28,920	1: 5,6

## II. Versuchsreihe mit Kochsalz.

Rohr.	Dauer in Stund.	Tem- pera- tur nach Reau- mur.	Concentration der ursprünglichen Flüssigkeiten.		Procent- gehalt d. innern Flüssigk. zu Ende des Ver- suchs.	Mengen in Gr.		
			innere.	äußere		des ausge- treten. Salzes.	des einge- treten. Wassers.	Ver- hält- nißzahl.
VII.	234	9°	Na Cl kryst.	22,6%	23,007%	1,677	9,463	1:5,7
VII.	68	9,75°	Na Cl kryst.	0,0%	1,907%	9,133	31,733	1:3,4
VIII.	234	9°	Na Cl kryst.	22,6%	22,934%	2,086	13,002	1:6,2
VIII.	68	9,75°	Na Cl kryst.	0,0%	0,842%	8,291	33,681	1:4,0
IX.	234	9°	Na Cl kryst.	22,6%	23,361%	2,665	13,710	1:5,1
IX.	68	9,75°	2,006%	0,0%	0,358%	0,511	1,858	1:3,6
X.	234	9°	Na Cl kryst.	22,6%	23,135%	1,302	9,235	1:7,0
X.	68	9,75°	2,006%	0,0%	0,440%	0,589	1,864	1:3,1
XV.	141	8°	Na Cl kryst.	5,0%	5,327%	7,642	27,416	1:3,3
XV.	147	8,5°	10,044%	5,0%	5,314%	1,128	2,811	1:2,4
XV.	114	8,75°	2,006%	0,0%	0,211%	0,521	0,615	1:1,1
XVI.	141	8°	Na Cl kryst.	5,0%	11,924%	7,363	27,097	1:3,6
XVI.	147	8,5°	10,044%	5,0%	5,343%	1,202	3,109	1:2,5
XVI.	114	8,75°	2,006%	0,0%	0,235%	0,567	0,732	1:1,1
XVII.	141	8°	10,044%	5,0%	5,055%	1,008	2,573	1:2,4
XVII.	147	8,5°	Na Cl kryst.	5,0%	5,313%	6,671	22,605	1:3,3
XVII.	114	8,75°	Na Cl kryst.	0,0%	0,504%	9,899	30,297	1:3,0
XVIII.	141	8°	10,044%	5,0%	5,102%	0,950	2,366	1:2,4

Rohr.	Dauer in Stund.	Tem- pera- tur nach Reau- mur.	Concentration der ursprünglichen Flüssigkeiten		Procent- gehalt der innern Flüssigk. zu Ende des Ver- suchs.	Mengen in Gr.		
			innere.	äußere.		des ausge- treten. Salzes.	des einge- treten. Wass- ers.	Ver- hält- niß- zahl.
XVIII.	147	8,5°	Na Cl kryst.	5,0‰	5,340‰	7,378	25,935	1:3,5
XVIII.	114	8,75°	Na Cl kryst.	0,0‰	0,543‰	6,557	23,237	1:2,5
XIX.	90	6°	Na Cl kryst.	14,329‰	15,990‰	3,608	15,210	1:4,2
XIX.	142	8°	25,066‰	14,340‰	15,077‰	1,665	4,629	1:2,7
XIX.	116	8,25°	Na Cl kryst.	0,0‰	1,780‰	9,337	30,431	1:3,2
XIX.	144	8°	4,920‰	0,0‰	0,204‰	0,884	1,291	1:1,4
XIX.	432	8°	Na Cl kryst.	22,5‰	22,809‰	4,342	21,305	1:4,9
XX.	90	6°	Na Cl kryst.	14,329‰	n. Kryst.	2,500	11,678	1:4,5
XX.	142	8°	25,066‰	14,340‰	15,266‰	1,723	5,549	1:3,2
XX.	116	8,25°	Na Cl kryst.	0,0‰	10,061‰	6,711	29,324	1:4,3
XX.	144	8°	4,920‰	0,0‰	0,275‰	0,959	1,384	1:1,4
XX.	432	8°	Na Cl kryst.	22,5‰	24,205‰	3,506	18,959	1:5,4
XXI.	90	6°	16,930‰	14,952‰	14,952‰	0,295	0,865	1:2,9
XXI.	142	8°	Na Cl kryst.	14,340‰	16,474‰	5,048	22,749	1:4,5
XXI.	116	8,25°	4,920‰	0,0‰	0,227‰	0,917	1,482	1:1,6
XXI.	144	8°	Na Cl kryst.	0,0‰	1,619‰	8,141	29,221	1:3,5
XXI.	432	8°	Na Cl kryst.	22,5‰	22,825‰	4,085	21,690	1:5,3
XXII.	90	6°	16,930‰	14,329‰	14,967‰	0,332	0,781	1:2,6
XXII.	142	8°	Na Cl kryst.	14,340‰	15,290‰	5,121	22,623	1:4,4
XXII.	116	8,25°	4,920‰	0,0‰	0,196‰	0,957	1,378	1:1,4
XXII.	144	8°	Na Cl kryst.	0,0‰	1,578‰	10,542	37,031	1:3,5
XXII.	432	8°	Na Cl kryst.	22,5‰	22,545‰	3,590	19,778	1:5,5

Die einfachste Analyse der Resultate dieser Tabelle zeigt, daß das sogenannte endosmotische Aequivalent bei gleichen Temperaturen für dieselben Stoffe keine *constante*, sondern eine *variable* GröÙe darstellt. Aus beiden Versuchsreihen, der mit Kochsalz sowohl, wie der mit Glaubersalz, geht ganz constant hervor, daß das endosmotische Aequivalent eine von dem Concentrationsgrad der Flüssigkeiten abhängige GröÙe ist. Das Gesetz dieser Abhängigkeit gestaltet sich aber für jedes Salz anders. Man ersieht dieses am besten, wenn man sich gebräuchlicher Weise das endosmotische Aequivalent als eine Curve verzeichnet denkt, die in ein Coordinatensystem getragen ist, dessen  $x$  den Procentgehalt der innern Flüssigkeit, und dessen  $y$  das endosmo-



tische Aequivalent für einen bestimmten Procentgehalt an giebt. Wir denken uns den Coordinatenanfangspunkt auf 0% gelegt. Die Curve des *Glaubersalz*äquivalents in den Gränzen der schwächsten Lösung bis zu der von 1% fällt sehr rasch ab, so daß bei einem geringen Wachsen von  $x$  das  $y$  bedeutend annimmt. In den Gränzen von 1—6% scheint sie sich dagegen, mit einigen Ausnahmen, der Achse des  $y$  annähernd parallel anzuschließen, so daß hier  $y$  als Constante betrachtet werden kann. — Von einiger, aber untergeordneter, in ihren Gründen später zu erläuternder Bedeutung erscheint auch der Concentrationsgrad der äusseren Flüssigkeit; es gestaltet sich nämlich in vielen Fällen eine etwas andere Form des Anfangsstückes der Curve, wenn man statt einer Salzlösung destillirtes Wasser als äussere Flüssigkeit anwendet; es tritt auch noch bei höherem Procentgehalt, als bei dem oben bezeichneten, eine Neigung der Curve zum Absteigen hervor. — Eine ganz andere Curve kommt für das Aequivalent des *Kochsalzes* zum Vorschein. Indem sie auch hier unverkennbar vom Concentrationsgrad abhängt, ist ihre Lage derjenigen des Glaubersalzes geradezu entgegengesetzt. Bei einer höheren Concentration der inneren Flüssigkeit treten für kleinere Salzgrössere Wassermengen über, während für eine niedere Concentration der Unterschied zwischen den ausgetauschten Gewichten mehr und mehr verschwindet. Es entfernt sich, um es mit einem Worte zu sagen, bei dem Glaubersalz mit abnehmender Concentration der Flüssigkeiten das endosmotische Verhältniß von der Einheit, während es sich beim Kochsalz ihr nähert. — Das Gesetz der Curve auf dem eingeschlagenen Wege genauer zu ermitteln, halte ich, aus später zu entwickelten Gründen, für unthunlich.

Vergleichen wir dieses Resultat mit dem von Jolly erworbenen, so bestätigt sich zunächst die Thatsache der specifischen Wirkung der einzelnen Salze, indem Flüssigkeiten von verschiedener Natur aber gleichem Procentgehalt eine durchaus andere Verhältnisszahl bieten. — Es besteht dagegen eine wesentliche Differenz in den Resultaten der

Jolly'schen Untersuchung und der meinigen darin, daß die Gröfse, welche Jolly für jede Zeit der Versuchsdauer constant setzte, von mir variabel gefunden wurde.

Bei der bekannten Genauigkeit Jolly's und seiner Aufmerksamkeit auf die Methodik müfste die Abweichung meiner Beobachtungen mit Mißtrauen betrachtet werden, wenn in der That seine Versuche hinreichend zahlreich und hinreichend variirt wären. Mit Glaubersalz hat er nur zwei den meinen vergleichbare Versuche angestellt, die denn auch wirklich, wenn auch nicht gerade sehr auffällig, meine Behauptungen unterstützen; es findet sich in seinem siebenten Rohr in zwei Versuchen das endosmotische Aequivalent einmal  $= 12$ , als er den Strom bei einer Concentration der innern Flüssigkeit von  $1,18\%$  beginnen liefs und das andere Mal  $= 11$ , wo im Beginn der Procentgehalt der innern Flüssigkeit zwischen  $4-5\%$  fiel. Eben so wenig zahlreich sind die vergleichbaren Versuche mit Kochsalz; in 2 den meinigen ähnlichen findet man allerdings das endosmotische Aequivalent gleich; es begann aber auch der eine Versuch mit einer Concentration von  $27\%$  und der andere mit einem Procentgehalt von  $23,8$ . Man wird zugeben, daß die Gränzen und Zahlen der Beobachtung zu gering sind um eine Einsicht in die von mir erworbenen Thatsachen zu gestatten.

Die nothwendige Folge dieser Versuche ist die Unanwendbarkeit der Jolly'schen Formel, die in einer so eleganten und scharfen Weise den wahren Ausdruck der Thatsache zu enthalten schien. Die Möglichkeit der Integration seiner Differenzialgleichung verschwindet natürlich, wenn  $\beta$  selbst wieder als eine nicht näher zu bestimmende Function von  $x$  erscheint. Da dieses aber in Wirklichkeit durch die obigen Fundamentalversuche erwiesen ist, so wird die Formel mit ihren Folgerungen vorerst unbrauchbar, selbst wenn man im Uebrigen ihre Richtigkeit zugäbe.

Die nächste Aufgabe bestünde also darin, das Gesetz für alle Veränderungen des  $\beta$  in der erwähnten Gleichung aufzuhellen, was natürlich nur durch eine Analyse der Erscheinungen, welche in der Blase vor sich gehen, möglich

ist. — Von den 4 zur Erklärung derselben aufgestellten und neuerlichst noch vertheidigten Hypothesen scheint mir nur die von Brücke <sup>1)</sup> theoretisch unangreifbar. Indem sie zwei getrennte Schichten in einem Capillarraum annimmt, von denen die eine Wasser, die andere Wasser und Salz enthält, erklärt sie alle die Möglichkeiten, die in der That eintreten. Unverkennbar liegt aber in ihr eine andere Schwierigkeit. Es erscheint nämlich unwahrscheinlich, daß bei Gegenwart von Salzen in einer Membran eine Schicht destillirten Wassers an den Porenwandungen liegen solle. Darum ist sie trotz ihrer Genialität wohl nicht zur Geltung gekommen, und es bedurfte neuer Versuche zu ihrem Beweise, um so mehr da diese Brücke wohl für Oele und Glas, aber nicht für Salze, Wasser und Membranen beigebracht hatte.

Wenn in der That in den Thierblasen sich Schichten finden, welche sich mit Wasser und nicht mit Salzlösungen tranken, so müssen, wenn man in einer Lösung von bestimmtem und gleichbleibendem Procentgehalt sich eine Blase hat imbibiren lassen, im Innern derselben immer Flüssigkeiten von niedrigerer Concentration enthalten seyn, als außerhalb. Diese nächste Voraussetzung für Brücke's Hypothese ist in der That richtig.

Um den Procentgehalt der imbibirten Flüssigkeit zu bestimmen, verfährt man so, daß man das bekannte Gewicht der bei 100° C. getrockneten Haut von dem Gewicht der mit Löschpapier abgetrockneten imbibirten und der bei 100° C. getrockneten imbibirten abzieht. Man hat hierdurch alle Data. Der Ausführung dieses einfachen Gedankens bieten sich aber mancherlei Schwierigkeiten. — Zuerst kann man eine Schweinsblase nie ganz auswaschen. Legt man sie Tage lang ins Wasser, preßt sie wiederholt, trocknet sie — um die Fäulnifs zu verhüten — und wäscht sie wiederum aus: immer enthält das Waschwasser noch Spuren von verbrennlicher Substanz. Sie setzt sich im feuchten Zustand fortwährend um. Recht rein und so rein, daß

1) Ann. Bd. 58. S. 77.

kein Schaden für die Versuche erwächst, erhält man sie durch mehrtägiges Auswaschen in Wasser bei darauf folgendem mehrtägigen bis mehrwöchigen Liegen in concentrirtem Alkohol, wiederholtes Auswaschen in Wasser und Pressen. — Viel schädlicher dem Versuche als die geringen Mengen ausgezogener Flüssigkeit sind die abgestoßenen Epitheliumsschuppen; sie fallen fast fortwährend und unter Umständen in so großer Menge von der Blase in die Imbibitionsflüssigkeit, daß dadurch ganz auffallende Fehler entstehen würden, wenn man sie vernachlässigte. Man muß dann durch Abdampfen Trocknen und Wägen, Verbrennen und Wägen den Gehalt der Imbibitionsflüssigkeit an organ. Substanz bestimmen und zum Gewicht der Blase addiren. Es gelingt in vielen Fällen auch dieses Abschuppen zum Unmerklichen herab zu drücken, wenn man die Blase, nachdem sie so weit wie thunlich ausgewaschen ist, mehrere Wochen anhaltend scharf trocknet; es scheint dadurch die Adhäsion des Epitheliums (wie der Elasticitätscoefficient der ganzen Membran) auffallend zu wachsen. — Das Trocknen der Blase erfordert noch besondere Aufmerksamkeit. Ehe man die ausgewaschene Blase in höherer Temperatur trocknet, muß man sie in warmer Luft oder im gesperrten Raume mit  $\text{CaCl}$  lufttrocken gemacht haben; man würde bei unmittelbarem Trocknen der feuchten Substanz in höherer Temperatur eine Leimbildung anbahnen. Da die Membran das hygroskopische Wasser sehr festhält, so muß man sie im Kochsalzbad trocknen und den mit einer aufgeschliffenen Platte bedeckten Tiegel im *leeren Raum* erkalten lassen, weil die Blasen vermöge ihrer ganz außerordentlichen Hygroskopicität dem  $\text{CaCl}$  kryst. und der engl. Schwefelsäure Wasser entziehen.

Auf diesem Wege erhielt man

I. Imbibitionsfähigkeit der Harnblase des Schweins für  $\text{NaS}$ .

1) Imbibitionslösung = 7,221 $\frac{1}{2}$ .  $\text{NaS}$

Trockene Blase = 4,123 gr.

Aufgenommene Flüssigkeit = 4,533 -

Rückstand = 0,201 gr.  
 Flüssigkeit in der Membran = 4,43%

2) Imbibitionsflüssigkeit von 5,069%

a. Trockene Blase = 3,268 gr.  
 Aufgenommene Flüssigkeit = 4,525 -  
 Rückstand = 0,172 -  
 Flüssigkeit in der Membran = 3,80%  
 b. Trockene Blase = 3,770 gr.  
 Aufgenommene Flüssigkeit = 5,109 -  
 Rückstand = 0,168 -  
 Flüssigkeit in der Membran = 3,28%

3) Imbibitionsflüssigkeit von 4,995%

a. Trockene Blase = 8,296 gr.  
 Aufgenommene Flüssigkeit = 8,431 -  
 Rückstand = 0,336 -  
 Flüssigkeit in der Membran = 3,986%  
 b. Trockene Blase = 6,809 gr.  
 Aufgenommene Flüssigkeit = 7,828 -  
 Rückstand = 0,276 -  
 Flüssigkeit in der Membran = 3,526%

Zur Controle dieser Bestimmungen dürfte ein anderer Weg nicht verabsäumt werden. Wenn man noch die absolute Menge der Imbibitionsflüssigkeit vor dem Versuche, und den Procentgehalt derselben nach dem Versuche bestimmt, so kennt man die absoluten Mengen des ursprünglichen, weggenommenen und zurückbleibenden Salzes und Wassers. Diese Controle, für 3 a und b ausgeführt, ergab:

Für 3 a. Die Menge der Imbibitionsflüssigkeit = 99,750 gr.  
 Enthält (nach 4,995%) an Na S = 4,983 -  
 Nach dem Versuche bleiben, nach  
 Abzug der imbibirten Flüssigkeit = 91,319 -  
 Ihr Procentgehalt beträgt nach Glühen des Rückstandes im Mittel  
 5,123% und demnach enthält sie  
 Na S = 4,678 -

## Die 431 gr. imbibirter Flüssigkeit

enthalten Na S	=	0,305 -
Demnach ihr Procentgehalt	=	3,641\.
Für 3 b. Menge der Imbibitionsflüssigkeit	=	115,0 gr.
Enthält (nach 4,995\.) an Na S	=	5,744 -
Nach dem Versuche bleiben	=	107,172 -
Ihr Procentgehalt im Mittel 5,120\.,		
denmach enthalten sie Na S	=	5,487 -
Die 7,828 gr. imbibirter Flüssigkeit		
enthalten Na S	=	0,257 -
Demnach ihr Procentgehalt	=	3,309\.

## II. Imbibitionsfähigkeit für Na. Cl.

## 1. Harnblase.

## a. Imbibitionsfähigkeit = 19,03\.

Trockene Haut	=	1,949 gr.
Aufgenommene Flüssigkeit	=	2,107 -
Rückstand	=	0,349 -
Flüssigkeit in der Blase	=	16,56\.

## b. Imbibitionsflüssigkeit = 9,88\.

Trockene Haut	=	4,711 gr.
Aufgenommene Flüssigkeit	=	6,325 -
Rückstand	=	0,445 -
Flüssigkeit in der Blase	=	7,05\.

## 2. Membrana elastica aus der Aorta der Ochsen

## Imbibitionsflüssigkeit in allen Versuchen 19,79.

a. Trockene Haut	=	2,795 gr.
Aufgenommene Flüssigkeit	=	3,846 -
Rückstand	=	0,619 -
Flüssigkeit	=	16,09\.

b. Trockene Haut	=	2,648 gr.
Aufgenommene Flüssigkeit	=	2,671 -
Rückstand	=	0,462 -
Flüssigkeit in der Blase	=	17,22\.

c. Trockene Haut	=	1,280 gr.
Aufgenommene Flüssigkeit	=	1,319 -

Rückstand = 0,224 gr.

Flüssigkeit in der Blase = 16,98%.

Wenn diese übereinstimmenden Zahlen noch nicht beweisend erscheinen sollten, so verweisen wir auf einen einfachen Versuch, der nur eine augenscheinliche Folge derselben ist. — Wenn man in einer *gesättigten kalten* Lösung von *chemisch reinem* Kochsalz eine *wohl ausgewaschene* und *lufttrockene* Blase sich in einem mit *eingeschliffenem Stöpsel* versehenen Glase imbibiren läßt, so vermag die Blase der Lösung so viel Wasser zu entziehen, daß bald eine bedeutende Krystallisation von Na Cl entsteht, wenn man neben das Imbibitionsglas ein gleiches mit Lösung ohne Hautstücke stellt, in welchem man dann keine Krystallisation beobachtet. Es entzieht also die Blase etwa wie Ca Cl der Salzlösung Wasser.

Diese Versuche stellen die erste Forderung von Brücke's Hypothese aus dem Bereich der Probabilität und es muß jetzt die zweite derselben, die, daß *Wasser* und *Lösung* in der Haut enthalten sey, festgestellt werden. Es gelingt das sehr leicht auf verschiedenem Wege. Zuerst durch *Filtration unter Druck*. Wenn in der That die Annahme anderer Autoren, daß die verdünnte Flüssigkeit durch die Membran gleichmäÙig vertheilt sey, richtig wäre, so würde, wenn eine Membran aus einer 20% Lösung von Na Cl nur eine 17% aufnehmen kann, auch nur eine 17% filtriren können, weil offenbar nur die in der Haut liegende Schicht aus der freien Fläche austreten kann. Der Versuch ergibt das Gegentheil. Um alle Fehler zu eliminiren wurde folgendermaßen verfahren. — Als Filtrationsmembran wurde die dichte Membrana elastica der Schweinsaorta genommen; durch die Harnblase geht die Filtration zu langsam. Aus einem Blechrohr gingen 7 Röhren ab. In eine derselben wurde das Druckrohr — das oben leicht verkorkt war, in die andern 6, Glasröhren von 1 Ctm. Durchmesser gefügt. Um das freie Ende der letzteren war ein Kautschouckröhrchen gelegt und auf dieses die Membrana elastica mittelst oft umgelegter Fäden stark festgeschnürt. Nachdem sie bei



5" Wasserdruck wie früher auf ihre Dichtigkeit geprüft waren, wurden sie gereinigt, mit Kochsalz gefüllt und in den Apparat fest eingepfropft. Ihr freies Ende wurde darauf mit Hilfe eines durchbohrten Korks in einen weiteren Glaszylinder fest aber nicht luftdicht eingebracht und der Stöpsel mit einem in Wasser getränkten Löschpapier umgeben.

Salzwasser von 19,07% in der Druckröhre.

1) Druck im Maximum = 0,660 M. im Minimum 240 M. M.

Versuchsdauer 23 Stunden; durchgegangene Flüssigkeit = 6,238 gr.

Mit einem Procentgehalt von 19,04%.

2) Druck im Maximum 1,000 M. im Minimum 0,420 M.

Versuchsdauer 20 Stunden; durchgegangene Flüssigkeitsmenge = 24,179 gr.

Mit einem Procentgehalt von 19,33%.

Ein anderer noch directerer Beweis für die Richtigkeit dieses Resultats läßt sich so geben, daß man die imbibirten Häute selbst auspresst, und die ausgepresste Flüssigkeit untersucht. Es mußte dadurch entschieden werden, ob die in der Membran homogen war. — Das Auspressen der imbibirten und zwischen Filtrirpapier abgetrockneten Membranen geschah rasch in einer blanken stählernen Handpresse zwischen zwei Messingplatten. Man erhielt in zwei Versuchen aus einer unbestimmten Menge der Membranstücke, welche aus einer Na Cl Lösung von 9,88% eine 7,05% Flüssigkeit aufgenommen hatte, folgende Thatsachen.

Imbibitionsflüssigkeit Na Cl von 10,0%.

1. Menge der ausgepressten Flüssigkeit = 3,241 mit 10,2%.

2. - - - - - = 2,437 mit 10,3%.

Der Procentgehalt der ausgepressten Flüssigkeit war durch eine geringe Menge von organischer Substanz wohl erhöht worden. Zudem fallen bei so geringen Mengen die  $\frac{1}{10}$  eines Procentes in die Fehlerquellen. Daher die Abweichung.

Nach diesen Versuchen möchte es wohl keinem Zweifel unterworfen seyn, daß in einer Membran, die sich mit Salzlösung imbibirt hat, zwei Flüssigkeitsschichten vorkommen,

von denen die eine durch mechanische Mittel entfernt werden kann, während die andere der austreibenden Wirkung der Druckkräfte Widerstand leistet. Ist einmal dieses Resultat festgestellt, so erhält die genauere Beobachtung des Versuchs, bei welchem eine Membran die Krystallisation des Kochsalzes herbeiführt, besonderes Interesse.

In der ersten Zeit, in welcher das Hautstück in die Kochsalzlösung gelegt wird, bleibt es vollkommen trocken und es fließt die Lösung wie ein Oeltropfen auf befeuchteten Flächen um die Membranstücke; erst von dem Augenblicke an, wo die Krystallbildung beginnt, wo also der Lösung schon Wasser entzogen ist, beginnt die Anfeuchtung, die aber nur äußerst langsam zu einer Durchfeuchtung fortschreitet. — In Verbindung mit den früheren Beobachtungen möchte sie wohl hinreichen um den scharfen Beweis zu führen, daß in der Membran eine *wässrige Wandschicht* und eine *salzige Mittelschicht* vorkomme.

Sucht man sich aus diesen Thatsachen eine scharfe Vorstellung des Imbibitionsherganges zu bilden, so wird folgende die einfachste von denen seyn, welche der Erfahrung entsprechen. Die kleinsten Theilchen der Membran haben eine ausgesprochene Verwandtschaft zu dem Wasser, wie durch ihre Condensationskraft der Wasserdämpfe und ihre Begierde aus Salzlösungen Wasser aufzunehmen hervorgeht. Sey es nun, daß sie sich mit einer Wasserschicht umgeben, oder daß sie selbst auf einen größern Raum gebracht werden — es tritt bei der Wasseraufnahme, wie ich mich durch Versuche überzeuge, keine Verdichtung ein — so muß hiedurch immer wie bei der Gegenwart der Wärmeatmosphären der Elasticitätscoefficient sinken. Geschieht aber dieses, so wird durch die Cohäsion der Flüssigkeiten bei gleicher Beschaffenheit, oder durch Verwandtschaft bei ungleichartiger Lösung, Flüssigkeit eindringen. Es ist darum bei den Imbibitionserscheinungen stets auf den Elasticitätscoefficienten die größte Rücksicht zu nehmen. Die innige Beziehung, welche zwischen Elasticität und Imbibition besteht, wird eine Reihe von Erscheinungen, die bisher räthselhaft

waren, erklären; so namentlich die lange Dauer die zur Beendigung der Imbibition nöthig ist — offenbar eine Reckungserscheinung — und das Zusammenfallen der Membran bei Gegenwart von Salzlösungen <sup>1)</sup>).

Kehren wir nun zu unserer ursprünglichen Aufgabe, zur Bestimmung des endosmotischen Aequivalents zurück, so können wir behaupten, daß dasselbe abhängig seyn werde von dem Verhältniß der Salzwasser- und Wasserflächen zu einander, die sich auf den Oberflächen der Membran finden. Denn es kann die Differenz der Volumina nur durch die Wandungsschicht, welche Wasser, aber kein Salz, durchdringen läßt, bedingt seyn. Es wird die Verhältnißzahl der Flächen aber nur dann die wahre des endosmotischen Aequivalents seyn, wenn in den verschiedenen Flächen dieselbe Beweglichkeit der Theilchen besteht.

Könnte man über eine physikalisch und chemisch homogene Membran gebieten, so würde man ein Mittel in der Hand haben, um sich Aufschluß über diesen letzteren Punkt zu verschaffen. — Denn da man eine der ursprünglichen Imbibitionsflüssigkeit gleich zusammengesetzte Lösung aus der Blase auspressen kann, so möchte es erlaubt seyn, alles Salz, welches man in den obigen Versuchen in der Membran fand, in gleichem Verhältniß in der Membran gelöst zu betrachten. Man würde sich unter dieser Voraussetzung die Menge des Salzwassers und des reinen Wassers durch einfache Proportionen ausrechnen können. Wäre nun die Membran ganz homogen, so hätte man auch die Zusammensetzung der Flüssigkeit in den Gränzflächen, auf die es einzig und allein ankommt. — Meine Versuche, obgleich sie, mit Ausnahme eines einzigen, gut mit dem endosmotischen Resultat stimmen, insofern sie mindestens in der Richtung, welche die Aequivalente verlangen, liegen, eignen sich bis jetzt durchaus nicht zur Entscheidung, weil ihnen eine so complicirte Membran zu Grunde liegt. — Die Verhältniß-

1) Chevreul hat in seiner von den Physiologen zu ihrem Nachtheil vergessenen Abhandlung schon viele hierher gehörige wichtige Erscheinungen erläutert. *Annales de chimie et physique* T. XIX. 1821.

zahl der Wasser- und Salzwasserflächen auf der Oberfläche ist aber begreiflich nichts Constantes, da sie eine Function sehr wechselnder Verhältnisse ist. In einer Salzlösung wird die *Wasserschicht*, welche sich um die *Membrantheilchen* legen kann, offenbar abhängig gedacht werden müssen von der Anziehung des Salzes zur Wandung, zum Wasser, und von der Menge des anwesenden Salzes. Die *mittlere Salzwasserschicht* wird aber, alles andere gleichgesetzt, von dem ursprünglichen und dem durch die Imbibition veränderten Elasticitätscoëfficienten der Membran und der Cohäsion der Flüssigkeit abhängen.

Obgleich keine dieser Bedingungen bis jetzt auch nur mit annähernder Genauigkeit angegeben werden kann und somit alle sichere Controle für das Erschöpfende unserer letzten Behauptungen fehlt, so ist es doch von Interesse, alle die Umstände zu verfolgen, die schon jetzt in Harmonie mit dieser detaillirten Anschauung gebracht werden können.

Zunächst wird es begreiflich, wie mit der Concentration das endosmotische Aequivalent sich ändert; es muß dieses geschehen, weil mit Abnahme der Salzmenge in der Membran das Wasser leichter den Anziehungen der organischen Substanz folgt; hiermit ändert sich der Elasticitätscoëfficient und zugleich die absolute Menge der eintretenden Flüssigkeit, und damit natürlich das Verhältniß der öfter erwähnten Flächen. Wie intricat sich übrigens die Verhältnisse gestalten mögen, geht aus der umgekehrten Lage der Curven der Aequivalente für Koch- und Glaubersalz hervor.

Je dichter eine Membran bei sonst bestehender gleicher chemischer Construction ausfällt, je größer ihre Cohäsion ist, um so höher wird ihr endosmotisches Aequivalent ausfallen müssen, weil in ihnen die Mittelschicht verhältnißmäßig gegen die Seitenschicht zurücktreten wird. In der That zeigten die Blasen VII—X ein auffallend hohes endosmotisches Aequivalent gegen die übrigen<sup>1)</sup>; VII—X waren aber von 4 verschiedenen, sehr alten, fest getrock-

1) Das niedrigste endosmotische Aequivalent dürfte eine Porcellanplatte zeigen, welche ich mit BaCl und S, die ich abwechselnd filtrirte, dicht ge-

neten Blasen, die ich schon seit 6 bis 7 Jahren aufbewahrte, genommen, während die übrigen frisch waren. Bekanntlich wird aber durch langes Trocknen eine Blase viel steifer und verändert durch Imbibition ihre Dehnbarkeit weniger.

Die Einflüsse der Temperatur werden nun ebenfalls in Zukunft einer Beurtheilung unterliegen und nach bestimmten Richtungen geprüft werden können.

Von geringerer Bedeutung erscheint mir der zweite Theil der Hypothese von Brücke, wonach die Anziehungen nicht zwischen dünnem und dichtem Salzwasser, sondern zwischen Salz- und Wasseratom vor sich gehen sollen. So richtig dieß für Verbindungen mit atomistischer Constitution, für Niederschläge u. s. w. seyn mag: für Lösungen wird das schwerlich Geltung haben. Lösungen, welche selbst nicht nach Aequivalenten geschehen, müssen unter die adhäsiven Verbindungen, unter die Imbibitionserscheinungen gebracht werden, bei denen die Cohäsion der imbibirenden Theile sehr gering geworden ist. Nun zeigen in der That die dichten Lösungen ein eben so großes Imbibitionsvermögen in die noch krystallisirten Salze gleicher Natur, wie verdünnte, so daß unter diesem Gesichtspunkt die Annahme der Mischung von Salzlösungen mindestens ihr Abenteuerliches verliert. Ich hatte Hoffnung, durch eine Untersuchung des Gangs der Flüssigkeiten in mehreren aufeinander geschichteten Blasen, welche Glaubersalz und Wasser trennten, etwas darüber zu erfahren. Es ergab sich, daß in den Poren der Blase die Dichtigkeit in gerader Linie gegen das Wasser abnimmt<sup>1)</sup>). Es geht also die Mischung in den

macht hatte. — Versuchsdauer = 578 Stunden. Aeußere Flüssigkeit destillirtes Wasser.

Rohr mit Na S solut. 5,358 $\frac{1}{2}$	= 33,852	} 11,529 mit 0,618 Gr. Na S
leer	= 22,323	
Nach E. mit Flüss. v. 0,124 $\frac{1}{2}$	= 34,733	} 12,501 mit 0,016 Gr. Na S
leer	= 22,232	
		Uebergetr. = 0,602 Na S.
		Eingetret. = 1,574 Wasser

1) Es wurde zwischen zwei Messingplatten, die mit einem 2 $\frac{1}{2}$ " betragenden Ausschnitt versehen waren, und von denen eine einen Kasten als

Poren wie auferhalb vor sich, was schwerlich eintreten dürfte, wenn hier bei fast *aufgehobener* Schwere nur eine Anziehung nach Lösungsaequivalenten vorkäme. Ueberhaupt müßte das endosmotische und das Lösungsaequivalent in gewisser Beziehung stehen, es müßte mindestens, wie Liebig <sup>1)</sup> richtig bemerkt, das endosmotische Aequivalent nicht unterhalb des niedrigsten Lösungsaequivalents zu stehen kommen. Dieses bestätigt aber weder Jolly's noch meine Untersuchung.

endosmotisches Rohr trug, 3 Membranen eingespannt. Fügte man in das Kästchen  $\text{Na S}$  und in ein äußeres Gefäß Wasser, so hatte man eine Reihe von Schichten zur Untersuchung, wenn man die Flüssigkeit aus den Blasen preßte und die zwischen ihnen liegende mit der Pipette aufsaugte. Um aus den Blasen in hinreichender Menge Flüssigkeit zu erhalten, wurde der Versuch gleichzeitig mit drei Apparaten unternommen.

I.	1.	Procentgeh. der Flüssigkeit im innern Raume	= 7,8%
	2.	- - - aus den innersten Membranen gepreßt	= 5,8
	3.	- - - aus den Räumen zwischen innersten und mittleren Membranen	= 3,7
	4.	- - - aus den Räumen zwischen äußeren u. inneren Membranen	= 2,2
	5.	- - - aus den äußersten Membranen gepreßt	= 1,2
II.	1.	Procentgeh. der Flüssigkeit im innern Raume	= 6,964%
	2.	- - - in den Räumen zwischen den inneren und mittleren Membranen	a. = 4,299 b. = 4,044 c. = 4,638
	3.	- - - aus den mittleren Membranen	= 3,187
	4.	- - - des Raumes zwischen mittleren und äußeren Membranen	a. = 2,027 b. = 1,844
	5.	- - - aus den äußeren Membranen	= 4,311

1) Liebig's Untersuchungen über die Ursachen der Säftebewegung. Braunschweig 1848. 43. Anm.

### III. Ueber Legumin; von Dr. P. Loewenberg.

#### I. Reactionen der Infusion von Erbsen.

**W**enn man Erbsenmehl <sup>1)</sup> mehrere Stunden mit kaltem Regen- oder destillirtem Wasser in Berührung läßt, so erhält man einen Bodensatz von Stärke und andern unlöslichen Substanzen, während darüber eine trübe gelbe Flüssigkeit steht, die durch Leinwand nur sehr unvollkommen, durch Papier aber nur äusserst langsam und auch dann nur trübe filtrirt werden kann, was um so unangenehmer ist als die Flüssigkeit sehr leicht in Gährung übergeht. Man zieht sie daher mit einem Heber ab, und um die Gährung der Masse auch während der Extraction zu verhindern, setzt man von Zeit zu Zeit, wenn die Temperatur im Zimmer nicht grade sehr niedrig ist, Eisstücke dazu; man bekommt auf die Art, auch ohne Anwendung von Ammoniak, einen vollständig neutralen Auszug. Setzt man von dieser trüben Flüssigkeit eine durch Papier möglichst geklärte Probe der Siedhitze aus, so coagulirt sie so stark, daß sie nicht mehr filtrirt werden kann; man erreicht dies Letztere einigermaßen aber nur unvollkommen, wenn man unmittelbar nach dem Kochen etwas kaltes Wasser hineinspritzt und nun filtrirt; das Filtrat giebt alsdann mit Essigsäure noch einen starken Niederschlag. Fällt man andererseits eine Probe jener trüben Flüssigkeit mit etwas Essigsäure und filtrirt dann, so giebt das Filtrat nach der genauen Neutralisation mit kohlensaurem Ammoniak beim Kochen nur noch ein äusserst geringes Coagulum. Selbst wenn man nun voraussetzt, daß dieses Coagulum aus Albumin bestehe — und ich werde wei-

- 1) Zu der nachfolgenden Untersuchung wurde anstatt der Erbsen das Mehl derselben, das hier im Handel vorkommt, angewandt; man erspart dadurch die Mühe des Zerreibens und erreicht eine schnellere und vollkommene Extraction. Um indessen gegen eine Verfälschung mit andern Mehlarten sicher zu gehen, wurden die Reactionen auch an Erbsen versucht; sie fielen ebenso aus.



ter unten zeigen, dafs diefs nicht der Fall ist — so geht daraus doch hervor, dafs die neutrale, ohne Zusatz von Ammoniak bereitete Infusion zwei durch Essigsäure fällbare Körper enthält, von denen der eine in der Siedhitze coagulirt, der andre nicht, dafs also das bisher als Legumin betrachtete Präcipitat, das diese Infusion mit Essigsäure liefert, abgesehen von anderweitigen Verunreinigungen, ein Gemenge von Legumin und Albumin ist. Ausserdem enthält es noch einen dritten Körper, der sich von den beiden ersten dadurch unterscheidet, dafs er in Wasser löslich, in überschüssiger Essigsäure aber unlöslich ist, während Legumin und Albumin nach ihrer Präcipitation mit Essigsäure in Wasser unlöslich, in überschüssiger Essigsäure löslich sind. Es zeigt sich diefs deutlich beim Auswaschen des Niederschlages, den die Infusion mit Essigsäure liefert; sobald das Waschwasser neutral geworden ist, giebt es, mit Essigsäure versetzt, eine Trübung, die im Ueberschufs des Fällungsmittels nicht verschwindet, und die bei fortgesetztem Auswaschen immer geringer wird. Nimmt man hingegen von dem auszuwaschenden Niederschlag von Zeit zu Zeit eine Probe und bringt sie mit verdünnter Essigsäure zusammen, so löst sie sich Anfangs nur zum Theil auf, die Menge des Unlöslichen nimmt aber bei fortgesetztem Auswaschen immer mehr ab. Dafs aber alsdann das Legumin nicht in dem Waschwasser sondern in dem ausgewaschenen Niederschlage sich befindet, geht daraus hervor, dafs die Auflösung des letzteren in Ammoniak beim Abdampfen an der Luft sich mit einer starken Haut überzieht.

Hat man nun diesen dritten Körper durch Auswaschen mit Wasser entfernt, so handelt es sich noch darum das Legumin vom Albumin zu befreien. Ich glaubte die Trennung erreichen zu können durch Kochen der Infusion vor dem Zusatz von Essigsäure; indessen ist die Filtration alsdann so schwierig, dafs man einigermafsen grofse Mengen dadurch nicht herstellen kann, oft gelingt sie auch bei kleinen Mengen nicht. Ausserdem schien das Eiweifs nicht vollständig durch die Coagulation entfernt zu werden, denn

wenn man das Coagulum abfiltrirt, mit Essigsäure ausfällt, das Filtrat mit Ammoniak neutralisirt und kocht, so erhält man nochmals eine geringe Coagulation. Ich versuchte daher aus der Auflösung des präcipitirten und mit kaltem Wasser ausgewaschenen Gemenges in Ammoniak das Albumin zu entfernen, indem ich die Auflösung mit Essigsäure genau neutralisirte und der Siedhitze aussetzte. Die Flüssigkeit coagulirt sehr stark; als aber das Coagulum abfiltrirt wurde, gab das Filtrat mit Essigsäure nur noch eine *äußerst schwache* Fällung, während die ursprüngliche Infusion nach dem Kochen und Abfiltriren des dadurch entstandenen Coagulums mit Essigsäure noch einen bedeutenden Niederschlag gab, von dem sich ein großer Theil in überschüssiger Essigsäure löste. Es war mithin klar, daß hier ein großer Theil des Legumins mit dem Albumin sich niedergeschlagen hatte; den Grund davon suchte ich zunächst in einer Zersetzung des essigsauren Ammoniaks beim Kochen der Flüssigkeit und ich versuchte daher, die Auflösung des Gemenges in Ammoniak durch Abdampfen bei niedriger Temperatur zu neutralisiren. Nachdem die Haut von Legumin, die sich dabei bildet, abfiltrirt worden, kochte ich die vollständig neutrale Flüssigkeit — es kam kein Niederschlag. Es schien hiernach eine Veränderung des Albumins durch das Ammoniak in der Art vorgegangen zu seyn, daß es nach Verdampfung des überschüssigen Ammoniaks beim Kochen nicht mehr, wohl aber beim Kochen mit essigsaurem Ammoniak coagulirte; andererseits schien durch letztere Operation zugleich der größte Theil des Legumins gefällt zu werden. Um indessen hierüber Gewißheit zu erlangen, stellte ich mir Pflanzeneiweiß <sup>1)</sup> aus Kartoffeln durch Ausziehen mit Schwefelsäurehaltigem Wasser etc. dar, und in der That verhielt sich dies ebenso: in Ammoniak

1) Auch Hühnereiweiß, mit Ammoniakhaltigem Wasser verdünnt, und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction digerirt, coagulirt beim Kochen nicht mehr, wohl aber wenn man vor dem Kochen die Lösung eines Salzes mit alkalischer Basis hinzufügt. Mit oxalsaurem und phosphorsaurem Natron tritt selbst beim Kochen nur eine starke Trübung ein.

gelöst kann man es nach der Neutralisation durch Abdampfen kochen, ohne einen Niederschlag zu erhalten; setzt man indessen essigsaures Ammoniak hinzu, so erhält man, selbst wenn die Salzlösung noch *etwas* alkalisch war, schon in der Kälte einen Niederschlag, der namentlich, wenn nur wenig essigsaures Ammoniak angewandt worden war, beim Kochen sich noch verstärkt; das Filtrat dieses Niederschlages giebt mit Essigsäure nicht die geringste Trübung, ebenso wenig mit Essigsäure und Blutlaugensalz, während die Flüssigkeit vor dem Kochen durch jene Säure stark gefällt wurde. Bei einer hinreichenden Menge essigsauren Ammoniaks wurde das Albumin selbst in der Kälte vollständig ausgefällt. Ich hatte mithin in dem essigsauren Ammoniak ein Mittel gefunden, um das Albumin aus jenem Niederschlage zu entfernen, und wenn damit auch ein bedeutender Verlust an Legumin verbunden war, so konnte ich mir dadurch doch etwas Albuminfreies Legumin verschaffen, aus dessen Reactionen ich, durch den Vergleich mit denen des Albumins aus Kartoffeln, auf eine vortheilhaftere Trennungsmethode geführt zu werden hoffte; denn dafs das Legumin durch essigsaures Ammoniak nur zum Theil gefällt wird, ging daraus hervor, dafs das Filtrat von der durch Kochen coagulirten Auflösung des Gemenges mit Essigsäure eine wenn auch nur geringe Fällung gab, obgleich bei der Neutralisation mit Essigsäure so viel freies Ammoniak vorhanden war, dafs alles Albumin ausgefällt seyn mußte. Es lag nun mehr an der durch Abdampfen neutralisirten Lösung des so erhaltenen Legumins in Ammoniak zuerst das Verhalten der verschiedenen Ammoniaksalze zu erforschen. Oxalsaures Ammoniak fällt die Lösung fast gar nicht, während die entsprechende Lösung von Kartoffeleiweifs sehr stark dadurch coagulirt wurde; das Filtrat dieses Coagulums zeigte indessen, selbst wenn bei einem neuen Zusatz von oxalsaurem Ammoniak und nochmaligem Kochen keine Fällung mehr erhalten wurde, durch Essigsäure noch Eiweifs, so dafs dieses dadurch nicht vollständig entfernt werden kann. Salpetersaures Ammoniak zeigte sich noch weniger anwendbar,

da es sich gegen die Albuminlösung ebenso verhielt, während die Leguminlösung beim Kochen damit noch stärker getrübt wurde als durch das oxalsaure Salz (in der Kälte bleibt sowohl das Albumin wie das Legumin dadurch unverändert). Schwefelsaures Ammoniak dagegen ebenso wie Salmiak fällt bei hinreichender Menge die Albuminlösung schon in der Kälte vollständig aus, während die Leguminlösung dadurch unverändert bleibt; beim Kochen hingegen fällt auch das Legumin zum großen Theil nieder. Die Trennungsmethode, die sich hieraus ergibt, ist nun zwar vortheilhafter als die durch essigsaures Ammoniak, hat aber noch den Uebelstand, daß durch die große Menge Salz, die man zur Trennung anwenden muß, weil die Flüssigkeit nicht gekocht werden darf, das Auswaschen des Präparats sehr erschwert wird und eine Unvollständigkeit desselben den Stickstoffgehalt bei der Elementaranalyse bedeutend erhöhen muß. Auch diese Unsicherheit wird vermieden, wenn man sich zur Trennung der entsprechenden Natronsalze bedient. Kochsalz nämlich ebenso wie Glaubersalz lassen die Leguminlösung auch beim Kochen unverändert, während die Albuminlösung dadurch vollständig ausgefällt wird. Von diesen beiden Salzen verdient das Chlornatrium den Vorzug, weil eine etwaige Verunreinigung des Präparats mit dem Fällungsmittel auf die analytische Bestimmung seiner Elemente keinen Einfluß ausüben kann, während bei Anwendung von schwefelsaurem Natron die Bestimmung der im Legumin fertig gebildeten Schwefelsäure dadurch unsicher werden kann.

Aus diesen Reactionen erklärt sich nun auch das, was ich Anfangs für eine unvollkommene Coagulation des Albumins hielt (s. oben); es war dieß Legumin, das durch etwas überschüssige Essigsäure aufgelöst und durch das Kochen mit dem bei der Neutralisation derselben gebildeten essigsauren Ammoniak gefällt wurde; nichtsdestoweniger ist die Methode, das Albumin in der ursprünglichen Infusion durch Kochen niederschlagen, der schweren und oft unmöglichen Filtration wegen, unausführbar.

## II. Darstellung des Legumins.

Man muß daher, um reines Legumin zu erhalten, die Erbseninfusion mit Essigsäure fällen und den Niederschlag mit Wasser auswaschen. Da diese Operation sehr langsam von Statten geht, so thut man besser, wenn man das Waschen nur so lange fortsetzt, bis das Waschwasser neutral reagirt; man erhält alsdann einen Theil des in Essigsäure unlöslichen Körpers, da seine durch Abdampfen neutralisirte Lösung in Ammoniak beim Kochen mit Chlornatrium zum Theil gefällt wird, in dem Coagulum des Albumins und erleichtert sich schon hierdurch das Auswaschen; außerdem läßt sich das Legumin, wenn das Albumin und die übrigen Verunreinigungen entfernt sind, viel leichter ausfällen. Den von freier Essigsäure befreiten Niederschlag löst man nun in Ammoniak mit der Vorsicht auf, denselben vor dem Zusatz des Ammoniaks in Wasser vollständig zu zertheilen, indem sonst ganze Klöße sich bilden, die durch einen schleimigen in Ammoniak unlöslichen Körper vor der Auflösung geschützt werden. Aus diesem Grunde filtrirt sich die Auflösung auch, selbst durch Leinwand, so äußerst schwer, daß man besser thut dieselbe nur durch Leinwand hindurch zu *drücken*, dann bis zur Neutralisation zu *digestiren*, mit Zusatz von Chlornatrium zu kochen und dann, erst durch Leinwand, darauf durch Papier zu filtriren. Aus dieser Flüssigkeit wird nun durch Essigsäure das Legumin gefällt, verbunden mit dem Rest des oben erwähnten in Wasser löslichen in überschüssiger Essigsäure unlöslichen Körpers.

## III. Zersetzung des Legumins durch kochendes Wasser.

Das Auswaschen dieses letzteren durch kaltes Wasser dauert sehr lange und ich versuchte daher, dasselbe durch Anwendung heißen Wassers zu beschleunigen; die Menge des dadurch Ausgezogenen nahm indessen auch nach mehreren Tagen nicht ab, obgleich ich das Präparat, da das Filter sich sonst leicht verstopfte, während dieser Zeit anhaltend mit Wasser auskochte, die Flüssigkeit durch Leine-

wand davon trennte, dasjenige was auf dem Leinwandfilter zurückblieb mit Wasser in den Kolben zurückspülte, und es dann von Neuem jener Behandlung aussetzte. Hieraus wurde eine Zersetzung des Legumins beim Kochen mit Wasser wahrscheinlich, die sich dadurch als sicher herausstellt, daß wenn man das Präparat mit kaltem Wasser vollständig auswäscht, es dann mit Wasser kocht und alsdann das Ganze vollständig erkalten läßt, man in dem Filtrat und in dem Waschwasser wiederum einen durch Essigsäure fällbaren Körper findet, der durch überschüssige Essigsäure nicht aufgelöst wird. Man kann durch Waschen mit kaltem Wasser das Präparat wieder von demselben befreien, erzeugt ihn aber wieder von Neuem, wenn man es darauf mit Wasser kocht.

Ob dieser Körper identisch sey mit dem, welchen man nach der Fällung mit Essigsäure beim kalten Auswaschen erhält, muß dahin gestellt bleiben; die Reaction mit Essigsäure deutet darauf hin.

#### IV. Zusammensetzung des Legumins und seiner Zersetzungsproducte.

Die Elementaranalyse <sup>1)</sup> des auf die obige Art dargestellten mit kaltem Wasser, kochendem Alkohol und Aether ausgewaschenen Legumins gab (C=75).

C 53,8g

H 7,25

S <sup>2)</sup> 0,30

Phosphor, Phosphorsäure und Schwefelsäure sind nicht vorhanden. Legumin, auf die obige Art dargestellt, aber anhaltend mit kochendem Wasser behandelt und dann mit kaltem Wasser ausgewaschen, gab

	I.	II <sup>3)</sup>
C	50,26	51,12
H	6,83	7,36

1) Bestimmt durch Glühen mit kohlensaurem Natron und Salpeter.

2) Im Sauerstoffstrom mit Anwendung von Kupferoxyd, Bleioxyd und Kupferblech.

3) Die beiden Analysen sind von zwei verschiedenen Präparaten. In der

Das mit Essigsäure gefällte Filtrat dieser beiden zusammen genommen gab

C 54,70

H 7,11

#### V. Vergleichung mit den bisherigen Angaben über Legumin.

In diesen Zahlen und in den sonstigen oben angeführten Reactionen liegt aller Wahrscheinlichkeit nach der Schlüssel zu der räthselhaften Verschiedenartigkeit in den Dumas'schen Analysen von Legumin aus Hülsenfrüchten und in denen Rochleder's etc. Es erhielt nämlich (C=75)

#### Rochleder.

	I.	II.		
			Das Präpa-	
			rat I. in	
			Kali u. in	Scheerer. Jonas.
Dumas.	Die Infusion von		Ammoniak	Wie Rochleder's „Un-
Mittel aus den	Bohnen mit Es-		gelöst mit	reines Legumin“ dargestellt
Analysen von	sigsäure gefällt u.		Essigsäure	Anstatt mit
Bohnen-, Erb-	mit kaltem Was-		gefällt und	Essigsäure m.
sen- und Lin-	ser, Alkohol und		ebenso aus-	Schwefels ge-
sen-Legumin.	Aether gewasch.		gewaschen.	fällt.
	(„Unreines Le-			
	gumin“).			
C 50,50	51,15 — 52,99	54,49	53,36	54,30
H 6,78	6,49 — 6,99	7,40	7,16	7,59

Nun giebt Dumas unter den Eigenschaften des Legumins an, es sey in kaltem Wasser stark auflöslich, in heissem Wasser unlöslich, indem die wässrige Lösung beim Erhitzen coagulire. Von der Falschheit dieser Behauptungen kann man sich nach dem Obigen leicht überzeugen; wahrscheinlich wurde Dumas zu ersterer Angabe durch die Fällung, die das kalte Waschwasser des mit Essigsäure aus der Infusion erhaltenen Niederschlages längere Zeit mit Essigsäure giebt, zu letzterer durch das Coaguliren der ursprünglichen Infusion verleitet. Gleichviel nun, ob dieß oder etwas Anderes der Grund zu seinem Irrthum gewesen,

Wasserstoffbestimmung muß ein Fehler entweder hier oder bei dem kalt ausgewaschenen Legumin vorhanden seyn. Ich bin auf längere Zeit an der Revision dieses Punktes gehindert und kann aus demselben Grunde auch die Stickstoffbestimmungen vorläufig nicht anstellen.



so geht daraus doch mit Wahrscheinlichkeit hervor, denn direct ausgesprochen wird es in dem Aufsatze nicht, dafs er zum Auswaschen heifses Wasser anwandte und das von ihm erhaltene Legumin mufste also meinem oben erwähnten, absichtlich mit heifsem Wasser behandelten Präparat entsprechen, mit dem es auch in der That so weit übereinstimmt, als es bei diesem zusammengesetzten Körper möglich ist.

Auf den ersten Blick konnte man die Verschiedenartigkeit jener Resultate noch aus einem andern Umstande herleiten. Da nämlich das, was Rochleder als unreines Legumin analysirt hat, sich den von Dumas erhaltenen Zahlen mehr nähert, so könnte man diese beiden Präparate als Legumin, das „gereinigte Legumin“ von Rochleder aber als eine Verbindung von Legumin mit Ammoniak betrachten, da bei der Darstellung der ersteren kein Ammoniak angewandt worden war; indessen hätte alsdann die Menge des Kohlenstoffs grade umgekehrt in den Dumas'schen Analysen gröfser gefunden werden müssen.

Die von Liebig, Rochleder u. s. w. aufgestellte Behauptung endlich, das Legumin sey in überschüssiger Essigsäure unlöslich, rührt wahrscheinlich daher, dafs sie den in der Infusion mit Essigsäure erhaltenen Niederschlag im Ueberschufs des Fällungsmittels nicht ganz auflösen konnten, während aus dem Obigen hervorgeht, dafs dieser Rückstand gar nicht aus Legumin bestanden hat.

In denselben Irrthum ist Mulder verfallen (Liebig's Frage p. 93.) indem er den ersten Niederschlag mit Essigsäurehaltigem Wasser auswusch. Er nennt den Rückstand Legumin, während es der unter drei aufgeführte Körper im unreinen Zustande war. Das essigsaure Waschwasser gab ihm beim Kochen noch einen Niederschlag, den er ganz richtig für Albumin erklärt, und endlich erhielt er nach der Neutralisation des Filtrats mit kohlensaurem Ammoniak durch Kochen noch einen „weichlichen Niederschlag“, der also Legumin war, das noch mit etwas Albumin vermengt war, da letzteres aus der sauren Lösung nur unvollständig gefällt

wird. Unrichtig ist ferner der Vorwurf, den Mulder der Liebig'schen Darstellungsweise daraus machte, daß nach ihr coagulirtes Albumin mit aufgelöst werde, da das lösliche Albumin durch Essigsäure ebenso wie das in Ammoniak gelöste coagulierte Albumin gefällt wird.

#### VI. Schlusfolgerungen für Legumin aus Erbsen.

Es ist nun in dem Obigen nachgewiesen worden:

1) Das bisher untersuchte Legumin aus Erbsen ist, wenn es mit kaltem Wasser ausgewaschen worden, ein Gemenge von Legumin und Albumin, wenn es mit heißem Wasser ausgewaschen wurde, ein Zersetzungsproduct des Legumins, mit Albumin gemengt, gewesen.

2) Man kann das Legumin und Albumin trennen, wenn man sie in Ammoniak auflöst, das überschüssige Ammoniak verdampft, Chlornatrium hinzusetzt, bis zum Kochen erhitzt, das gebildete Coagulum abfiltrirt, das Filtrat mit Essigsäure fällt, und mit kaltem Wasser, darauf mit kochendem Alkohol und Aether auswäscht.

3) Das so erhaltene Legumin ist in kaltem Wasser unlöslich und wird durch Kochen mit Wasser in einen Kohlenstoffreicheren, in Wasser löslichen, in Essigsäure unlöslichen und in einen Kohlenstoffärmeren, in Wasser unlöslichen Körper zerlegt.

4) Durch Essigsäure wird das Legumin gefällt, ein Ueberschufs davon löst es auf.

5) Aufser Legumin und Albumin ist in der Erbsenin-  
fusion noch ein Körper vorhanden, der durch Essigsäure daraus gefällt wird, und im Ueberschufs des Fällungsmit-  
tels sich nicht löst. Der Niederschlag ist in reinem Was-  
ser löslich; seine Auflösung in Ammoniak wird, wenn das  
überschüssige Ammoniak verdampft wird, durch Kochen mit  
Chlornatrium zum Theil gefällt.

#### VII. Legumin aus süßen Mandeln.

Die aus süßen Mandeln erhaltene Emulsion mit Wasser  
verhält sich ganz ebenso wie die Erbsenin-  
fusion; auch in  
ihr

ihr ist der oben erwähnte in Wasser lösliche in Essigsäure unlösliche Körper vorhanden, und ebenso verhält das daraus dargestellte Legumin sich gegen kochendes Wasser und gegen Essigsäure wie das aus Erbsenmehl erhaltene. Die Elementaranalyse gab für das ganz nach obiger Art dargestellte (mit kaltem Wasser, kochendem Alkohol und Aether ausgewaschene) Legumin

C 51,06

H 7,19

Durch mehrstündiges Auskochen mit Wasser blieb nach der Entfernung des gebildeten Products mit kaltem Wasser zurück

C 50,3      51,6

H 6,9      7,7

während das Decoct, mit Essigsäure gefällt und mit Wasser, Alkohol und Aether behandelt, gab

C 51,72      51,96

H 7,10      7,09

#### VIII. Unterschied zwischen Legumin aus Erbsen und Mandeln.

Hiernach wäre man berechtigt das Legumin der ölhaltigen Saamen mit dem der Hülsenfrüchte für identisch zu halten, indessen zeigt das erstere sich dadurch von letzterem verschieden, dafs man seine Auflösung in Ammoniak so wie die ursprüngliche Emulsion an der Luft abdampfen kann, ohne dafs es in den unlöslichen Zustand übergeht, während sich beim Abdampfen der Infusion von Erbsen das Legumin zum Theil ausscheidet.

Eines Umstands will ich hier noch erwähnen, obgleich ich noch nicht im Stande bin, weitere Rechenschaft darüber zu geben. Entfernt man nämlich aus der Emulsion das Eiweifs durch Kochen derselben, giefst in die Flüssigkeit unmittelbar nachdem man das Gefäfs vom Feuer genommen, kaltes Wasser hinein (zur Erleichterung der Filtration), filtrirt und fällt dann durch Essigsäure, so giebt das Präcipitat nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser, kochendem Alkohol und Aether bei der Elementaranalyse

C 50,20

H 7,01

also die Zusammensetzung des Legumins, nachdem es durch kochendes Wasser zersetzt worden. Es ist möglich, daß beim Erhitzen der Emulsion, bis zum Kochen, das ungefähr eine Stunde dauerte, ein ähnlicher Zersetzungsproceß vorgegangen ist wie beim anhaltenden Kochen des Legumins mit Wasser, und daß die größere Schnelligkeit jener Zersetzung bewirkt worden ist durch das Synaptas der Mandelmilch, dessen Einwirkung bei der ersten Methode, da es bekanntlich durch Essigsäure nicht gefällt wird, gänzlich ausgeschlossen war.

#### IX. Vergleichung des Legumins mit dem Casein der Milch.

Versetzt man Kuhmilch mit etwas Ammoniak, entfernt das überschüssige Ammoniak durch Digestion, verdünnt etwas und filtrirt, so erhält man eine ziemlich klare Flüssigkeit, die beim Kochen mit Chlornatrium und schwefelsaurem Natron sehr stark coagulirt.

#### IV. Ueber die verschiedenen Metaphosphorsäuren und zwei neue Säuren derselben Verbindungsproportion; von Th. Fleitmann.

(Schluß von S. 260.)

Die Verbindungen der Dimetaphosphorsäure mit Strontian, Eisenoxydul, Nickeloxydul und Kobaltoxydul werden auf gleiche Weise gewonnen wie die vorbergehenden Salze. Ich habe dieselben aus Mangel an Zeit nicht näher untersuchen können. Verbindungen mit Eisenoxyd und den übrigen schwachen Metallbasen habe ich nicht erhalten können.

Die Dimetaphosphorsäure besitzt sehr große Neigung zu Doppelsalzbildung. Wie im Eingange zur Begründung

ihrer rationellen Formel und ihres Namens bereits erörtert worden ist, enthalten ihre Doppelverbindungen stets gleiche Aequivalente der beiden verschiedenen Basen. Sie entstehen entweder durch Vermischen der beiden componenten Salze oder durch Versetzen eines einfachen dimetaphosphorsauren Salzes mit einem halben Aequivalent einer löslichen Verbindung der zweiten Base.

#### Dimetaphosphorsaures Natronkali.

Fügt man zu einer concentrirten Lösung von dimetaphosphorsaurem Natron eine entsprechende Menge des Kalisalzes, so fällt das Doppelsalz augenblicklich in Gestalt eines feinen Krystallmehls zu Boden. Durch Abdunsten der wässrigen Lösung an der Luft erhält man das Salz in grösseren Krystallen.

Das dimetaphosphorsaure Natronkali erfordert 24 Theile Wasser zu seiner Lösung, während sich das Natronsalz in 7 Theile und das Kalisalz in 1,2 Theilen löst.

Das Salz krystallisirt mit 2 Aequivalenten Wasser. Ganz verschieden von dem Verhalten der beiden componenten Salze hält es bei 100° C. sein Wasser hartnäckig zurück und läßt es selbst bei 150° C. nur theilweise fahren. Beim Glühen entweicht dasselbe ohne Aufblähen. Das Salz schmilzt leicht und erstarrt zu einem durchsichtigen in Wasser leicht löslichen Glase, welches die Säure in der gewöhnlichen Modification der Metaphosphorsäure enthält.

0,492 Grm. lufttrocknes Salz verloren beim Glühen 0,039 Grm. Wasser und gaben 0,508 Grm. Kaliumplatinchlorid.

	Berechnet:		Gefunden:
2PO <sub>5</sub>	144	60,00	—
NaO	31	12,90	—
KO	47	19,60	19,93
2HO	18	7,50	7,92
	240	100,00.	

Versetzt man eine Lösung des dimetaphosphorsauren Natrons oder Kalis respective mit einer Lösung von Chlor-

kalium oder Chlornatrium, so erfolgt nach kurzem Stehen die krystallinische Ausscheidung des schwerlöslichen Doppelsalzes. Sehr vortheilhaft ist die Darstellung des Salzes aus den Mutterlaugen des Kalisalzes durch Zusatz von Chlornatrium.

**Dimetaphosphorsaures Natriumammoniumoxyd.**

Zur Darstellung desselben versetzt man eine concentrirte Lösung des dimetaphosphorsauren Natrons mit einer entsprechenden Menge des Ammoniumoxydsalzes und krystallisirt mittelst Weingeist oder durch Abdunsten an der Luft. Die Löslichkeit des Doppelsalzes ist gröfser als die des Natronsalzes, etwas geringer als die des Ammoniumoxydsalzes. Die Krystalle desselben sehen denen des dimetaphosphorsauren Kalis sehr ähnlich.

Das Salz krystallisirt mit 2 Aequivalenten Wasser entsprechend dem Wassergehalt der beiden componenten Salze. Es verliert sein Krystallwasser bei einer Temperatur von  $110^{\circ}$  C. vollständig.

1) 0,446 Grm. lufttrockenes Salz verloren beim Glühen mit pyrophosphorsaurem Natron 0,0895 Grm. Ammoniumoxyd und Wasser.

2) 0,301 Grm. verloren 0,0605 Grm. Ammoniumoxyd und Wasser.

		Berechnet:		Gefunden:	
				I.	II
2PO <sub>5</sub>	144	}	65,75	—	—
NaO	31		14,16	—	—
AmO	26		20,09	20,07	20,10
2HO	18				
	219		100,00.		

Das Salz 2) war aus einer Mischung von 3 Aequivalenten Ammoniumoxydsalz auf 1 Aequivalent Natronsalz krystallisirt. Die Mutterlauge dieser Mischung setzte später Krystalle von reinem dimetaphosphorsaurem Ammoniumoxyd ab. Eine Probe desselben verlor beim Glühen mit pyrophosphorsaurem Natron 25,81 Proc. Ammoniumoxyd.

Dimetaphosphorsaures Ammoniumoxydkali.

Die Mischungen des Kali und Ammoniumoxydsalzes der Dimetaphosphorsäure zeigen beim Krystallisiren ein Verhalten, das, gegenüber den constanten Verhältnissen aller übrigen Doppelverbindungen, die ich untersucht habe, als ganz abweichend und vereinzelt dasteht.

Bringt man eine gemischte Lösung von gleichen Aequivalenten der beiden Salze zur Krystallisation, so scheiden sich nach einander zwei Doppelsalze von verschiedener Zusammensetzung aus.

Das zuerst krystallisirende, schwerlöslichere Salz enthält auf 3 Aequivalenten dimetaphosphorsaures Kali ungefähr 1 Aequivalent Ammoniumoxydsalz und entspricht ziemlich der Formel  $3\text{KO} \cdot \text{AmO} \cdot 4\text{PO}_5 + 4\text{HO}$ . Das zweite später krystallisirende Salz zeigt beinahe das umgekehrte Verhältniß der beiden Basen; es krystallisirt ohne Krystallwasser und wird entfernt durch die Formel  $3\text{AmO} \cdot \text{KO} + 4\text{PO}_5$  wiedergegeben.

Man könnte geneigt seyn, diesen Verhältnissen eine gleiche Bedeutung zuzusprechen, als den analogen Gesetzen, die bei der Bildung der trimetaphosphorsauren Doppelsalze beobachtet werden und für die Dimetaphosphorsäure die rationelle Formel  $4\text{PO}_5 \cdot 4\text{HO}$  geltend zu machen suchen. Indefs abgesehen davon, daß der Fall zu vereinzelt dasteht, um für eine solche Annahme entscheidend seyn zu können, findet man in anderen bekannten Verhältnissen die genügendste Erklärung dieses abweichenden Verhaltens. Kali und Ammoniumoxyd sind bekanntlich sehr isomorphe Basen. Sie besitzen ebenso große Neigung und Fähigkeit sich in ihren Verbindungen gegenseitig zu vertreten als die isomorphesten Glieder der Magnesiagruppe. In ihrer Verbindung mit Dimetaphosphorsäure zeigen die Basen ebenso wenig vollkommene Isomorphie wie Kupferoxyd und Zinkoxyd in ihren schwefelsauren Salzen. Ihre krystallisirten Salze unterscheiden sich ebenfalls durch verschiedenen Wassergehalt. Entsprechend diesen gleichen Verhältnissen zeigt eine gemischte Lösung von dimetaphosphorsaurem Ammonium-



oxyd und Kali ganz dieselben Erscheinungen, die man bei der Krystallisation von gemischten Lösungen von Zinkvitriol und Kupfervitriol beobachtet. — Es unterliegt keinem Zweifel, daß unter den mannigfachen Verbindungen, die von Säuren mit mehreren Basen bekannt sind, wesentliche Unterschiede in Beziehung auf Constitution zu machen sind. Die Verbindungsweise des Chlorplatins mit Chlorkalium ist vielleicht nicht zu verwechseln mit der Doppelsalzbildung von Chlormagnesium mit Chlorammonium. Als wesentlich verschieden aber von den gewöhnlichen Doppelsalzverbindungen müssen diejenigen Verbindungen mit mehreren Basen betrachtet werden, die durch eine Vertretung der letzteren nach den Regeln der Isomorphie entstehen. Solche Verbindungen haben natürlich die Bedeutung einer Doppelverbindung gänzlich verloren, besonders von Gesichtspunkten aus, von welchen ihre Verhältnisse im Vorhergehenden erwogen worden sind. Die beiden Verbindungen der Dimetaphosphorsäure mit Kali und Ammoniumoxyd sind aus vorhergehenden Gründen ebensowohl theoretisch als einfache Salze zu betrachten wie die Krystalle von gemischtem Kupfer- und Zinkvitriol.

Der Wassergehalt der beiden Salze bestätigt diese Annahme vollkommen. Das zuerst krystallisirende Salz mit überwiegendem Kaligehalt enthält zwei Aequivalente Wasser wie das reine Kalisalz; das zweite dagegen krystallisirt wasserfrei wie das Ammoniumoxydsalz. Leider war die Größe und Ausbildung der erhaltenen Krystalle nicht hinreichend, um durch Bestimmung und Vergleichung ihrer Form dieß Beispiel von isomorphischer Vertretung der Basen Kali und Ammoniumoxyd weiter zu constatiren.

Das Salz  $2(\frac{3}{4} \text{KO} \cdot \frac{1}{4} \text{AmO}) + 2\text{PO}_5 + 2\text{HO}$  verliert sein Krystallwasser bei  $150^\circ \text{C}$ . vollständig und behält bei dieser Temperatur ein constantes Gewicht. Die Bestimmung des Ammoniumoxyds geschah durch Glühen mit pyrophosphorsaurem Natron, die des Kalis als Kaliumplatinchlorid.

1) 0,312 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei  $150^\circ \text{C}$ . 0,023 Grm. Wasser, beim Glühen mit pyrophosphorsau-

rem Natron 0,0185 Grm. Ammoniumoxyd und gaben 0,446 Grm. Kaliumplatinchlorid.

2) 0,225 Grm. lufttrockenes Salz gaben 0,0285 Grm. Ammoniumoxyd und Wasser und 0,346 Grm. Kaliumplatinchlorid.

Berechnet:			Gefunden:	
			I.	II.
4 PO <sub>5</sub>	288	58,65	—	—
3 KO	141	28,72	27,59	29,68
Am O	26	5,30	5,39	12,67
4 HO	36	7,33	7,37	
	491	100,00.		

Die Zusammensetzung des zweiten ammoniumoxydhaltigen Salzes entspricht am besten der empirischen Formel  $5\text{AmO} \cdot 2\text{KO} + 7\text{PO}_5$ . Es verliert bei einer Temperatur von 200° C. nichts von seinem Gewicht.

0,364 Grm. lufttrockene Krystalle desselben verloren beim Glühen mit pyrophosphorsaurem Natron 0,068 Grm. Ammoniumoxyd und gaben 0,232 Grm. Kaliumplatinchlorid.

Berechnet:			Gefunden:
5 Am O	130	17,86	18,68
2 KO	94	12,91	12,30
7 PO <sub>5</sub>	504	69,23	—
	728	100,00.	

Das letztere, zur Analyse verwendete Salz war aus einer Mischung von genau abgewogenen 3 Aequivalenten Ammoniaksalz und 1 Aequivalent Kalisalz krystallisirt. Das Verhältniß des Kalis zum Ammoniumoxyd wird sich unter veränderten Krystallisationsbedingungen wahrscheinlich ganz anders gestalten.

#### Dimetaphosphorsaures Bleioxydammoniumoxyd.

Behandelt man das in Vorhergehendem beschriebene unlösliche dimetaphosphorsaure Bleioxyd mit einem Ueberschuß von dimetaphosphorsaurem Ammoniumoxyd, so nimmt es ein gleiches Aequivalent des letzteren auf und verwandelt

delt sich in deutliche flimmernde Kryställchen des Doppelsalzes. Bei der Vermischung der Lösungen von salpetersaurem Bleioxyd und dimetaphosphorsaurem Ammoniumoxyd, bei hinreichendem Ueberschuß des letzteren, scheidet es sich augenblicklich in gleicher Form aus.

Das Salz ist in Wasser sehr schwer löslich. Säuren greifen es nur schwierig an. Es krystallisirt ohne Wassergehalt. Bei 150° C. verliert es nichts von seinem Gewichte; selbst beim Glühen wird das Ammoniumoxyd nur schwierig entlassen.

0,461 Grm. lufttrockenes Salz verloren beim Glühen mit pyrophosphorsaurem Natron 0,0445 Grm. Ammoniumoxyd und gaben 0,249 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

	Berechnet:		Gefunden:
PbO	111,5	39,61	39,73
AmO	26	9,24	9,65
2PO <sub>5</sub>	144	51,15	—
	<u>281,5</u>	<u>100,00.</u>	

Auf gleiche Weise wie dieses Ammoniumoxyd-Doppelsalz erhält man eine Doppelverbindung des Bleisalzes mit dem Natronsalz. Dieselbe ist indess von geringer Beständigkeit und zersetzt sich leicht wieder in die beiden componenten Salze. Die Analyse gab keine übereinstimmenden Resultate.

#### Dimetaphosphorsaurer Ammoniumoxydkalk.

Schlägt man dimetaphosphorsaures Ammoniumoxyd mit Chlorcalcium nieder, so erhält man stets, auch bei Ueberschuß des Chlorcalciums, ein ammoniumoxydhaltiges Kalksalz. Nimmt man einen Ueberschuß des Ammoniumoxydsalzes, so erhält man durch Krystallisation mittelst Weingeist das reine Doppelsalz in Form von spiefsigen Krystallblättchen. Das Salz ist in Wasser sehr schwerlöslich und verhält sich gegen Säure wie das reine Kalksalz. Es krystallisirt mit 2 Aequivalenten Wasser, die es bei 100° C. nicht fahren läßt.

1) 0,629 Grm. lufttrockenes Salz gaben 0,197 Grm. schwefelsauren Kalk.

2) 0,3295 Grm. verloren beim Glühen mit Bleioxyd 0,0715 Grm. Ammoniak und Wasser.

3) 0,3775 Grm. verloren beim Glühen mit Bleioxyd 0,0825 Grm. Ammoniak und Wasser.

Berechnet:			Gefunden:		
			I.	II.	III.
2PO <sub>5</sub>	144	66,66	—	—	—
CaO	28	12,97	12,90	—	—
AmO	26	20,37	—	21,66	21,85
2HO	18				
	216	100,00.			

**Dimetaphosphorsaures Kupferoxydammoniumoxyd.**

Zur Darstellung desselben vermischt man die ziemlich concentrirten Lösungen von 2 Aequivalenten dimetaphosphorsaurem Ammoniumoxyd und 1 Aequivalent Kupferchlorid. Das Doppelsalz scheidet sich aus dieser Mischung auf Zusatz von Weingeist in verworrenen nadelförmigen Krystallen aus.

Das Salz besitzt eine lebhaft blaue Farbe und ist in Wasser sehr schwer löslich.

Es krystallisirt gewöhnlich mit 4 Aequivalenten Wasser; aber unter gewissen Umständen, die ich nicht mit Gewissheit habe ermitteln können, erhält man das Salz mit 2 Aequivalenten Krystallwasser. Es scheint, als wenn ein großer Ueberschuss von Ammoniumoxydsalz die Bildung des letzteren Salzes bewirke.

Das mit 4 Aequivalenten Wasser krystallisirte Salz verliert sein Wasser zum Theil bei gewöhnlicher Temperatur. Bei 100° C. entweichen 2 Aequivalent desselben.

1) 0,343 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 100° C. 0,0235 Grm. Wasser, beim Glühen mit pyrophosphorsaurem Natron 0,061 Grm. Ammoniumoxyd und Wasser und gaben 0,056 Grm. Kupferoxyd.

2) 0,333 Grm. lufttrockene Krystalle verloren beim

Glühen mit pyrophosphorsaurem Natron 0,082 Grm. Ammoniak und Wasser.

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
2PO <sub>5</sub>	144	58,60	—	—
CuO	39,7	16,17	16,32	—
AmO	26	17,91	17,78	24,63
2HO	18			
2HO	18	7,32	6,85	
	245,7	100,00.		

Das Salz mit 2 Aequivalenten Krystallwasser ist luftbeständig und giebt im Wasserbade sein Krystallwasser nicht ab.

0,414 Grm. lufttrockene Krystalle desselben verloren beim Glühen mit pyrophosphorsaurem Natron 0,081 Grm. Wasser und gaben 0,0720 Grm. Kupferoxyd.

	Berechnet.		Gefunden.
2PO <sub>5</sub>	144	63,24	—
CuO	39,7	17,44	17,39
AmO	26	19,32	19,56
2HO	18		
	227,7	100,00.	

Die Reihe der Doppelsalze, die sich von der Dimetaphosphorsäure darstellen lassen, ist fast ebenso zahlreich, wie die Menge der möglichen Combinationen zwischen ihren einfachen Salzen. Ich habe sie unmöglich alle genauer untersuchen können. Der Analyse unterwarf ich noch die Ammoniumoxyd-Doppelsalze der Magnesiagruppe, die auf dieselbe Weise gewonnen werden, wie das Kupferoxyddoppelsalz und alle sehr hübsch krystallisiren. Es war mir indess unmöglich für den Wassergehalt der Salze hinlänglich übereinstimmende Resultate zu erhalten, um ihnen zuverlässige Formeln zuertheilen zu können. Die krystallisirten Salze verwittern meist alle an der Luft und erhalten weder über Schwefelsäure noch im Wasserbade constante Gewichte. Zu diesen Schwierigkeiten tritt noch der Um-

stand hinzu, daß die Salze, ähnlich wie das Kupferoxyddoppelsalz je nach den Umständen mit verschiedenem Wassergehalt krystallisiren. Den Salzen mit den größten Wassergehalt scheint für die Basen Manganoxydul, Zinkoxyd und Magnesia die gemeinschaftliche Formel  $\text{MO} \cdot \text{AmO} + 2\text{PO}_5 + 6\text{HO}$  zuzukommen, während das sehr ähnliche Cadmiumoxyddoppelsalz mit 3 Aequivalenten Wasser krystallisirt.

Der dimetaphosphorsaure Baryt bildet weder mit Natron noch mit Ammoniumoxyd Doppelverbindungen. Bei den Versuchen, solche darzustellen, krystallisirt stets das sehr schwerlösliche reine Barytsalz heraus.

Ebenso wenig geht das dimetaphosphorsaure Silberoxyd Doppelverbindungen ein. Aus einer Mischung von salpetersaurem Silberoxyd mit überschüssigem Ammoniumoxydsalz krystallisirt stets reines Silberoxydsalz. Von dem Natronsaltz vermag es dagegen, wegen der großen Neigung der Basen, Natron und Silberoxyd, zu isomorphischer Gestaltung, ziemlich bedeutende Quantitäten in seine Zusammensetzung aufzunehmen.

Schließlich gebe ich in folgendem eine übersichtliche Zusammenstellung sämtlicher Salze der Dimetaphosphorsäure, deren Formeln in Vorhergehendem durch die Analyse festgestellt worden sind.

a) Einfache Salze

Wasserfr. dimetaphosphors.	Kupferoxyd	$2\text{CuO} \cdot 2\text{PO}_5$
Dimetaphosphors.	Natron . . .	$2\text{NaO} \cdot 2\text{PO}_5 + 4\text{HO}$
„	Kali . . .	$2\text{KO} \cdot 2\text{PO}_5 + 2\text{HO}$
„	Ammoniumoxyd	$2\text{AmO} \cdot 2\text{PO}_5$
„	Silberoxyd . .	$2\text{AgO} \cdot 2\text{PO}_5$
„	Bleioxyd . .	$2\text{PbO} \cdot 2\text{PO}_5$
„	Bariumoxyd . .	$2\text{BaO} \cdot 2\text{PO}_5 + 4\text{HO}$
„	Calciumoxyd . .	$2\text{CaO} \cdot 2\text{PO}_5 + 4\text{HO}$
„	Kupferoxyd . .	$2\text{CuO} \cdot 2\text{PO}_5 + 8\text{HO}$
„	Zinkoxyd . .	$2\text{ZnO} \cdot 2\text{PO}_5 + 8\text{HO}$
„	Manganoxydul	$2\text{MnO} \cdot 2\text{PO}_5 + 8\text{HO}$
„	Magniumoxyd	$2\text{MgO} \cdot 2\text{PO}_5 + 10\text{HO}$

## b) Doppelsalze.

Natronkalisalz . . . . .	$\text{NaO} \cdot \text{KO} \cdot 2\text{PO}_5 + 2\text{HO}$
Natronammoniumoxydsalz	$\text{NaO} \cdot \text{AmO} \cdot 2\text{PO}_5 + 2\text{HO}$
Bleioxydammoniumoxydsalz	$\text{PbO} \cdot \text{AmO} \cdot 2\text{PO}_5$
Kalkammoniumoxydsalz . .	$\text{CaO} \cdot \text{AmO} \cdot 2\text{PO}_5 + 2\text{HO}$
Kupferoxydammoniumoxydsalz	$\text{CuO} \cdot \text{AmO} \cdot 2\text{PO}_5$

Verhalten der übrigen Basen beim Zusammenschmelzen mit Phosphorsäure.

Die Entstehung der Dimetaphosphorsäure in ihrer Verbindung mit Phosphorsäure ist durchaus gebunden an das Vorhandenseyn dieser Basis. Kupferoxyd mit Phosphorsäure, zu gleichen Aequivalenten bis zur Vertreibung alles Wassers erhitzt, bewirkt unter allen Umständen die Ueberführung der Säure in Dimetaphosphorsäure; nie bildet sich eine andere Modification. Wird dagegen die Phosphorsäure mit Natron in gleichem Verhältniß zusammengeschmolzen, so entsteht, je nachdem die Einwirkung der Temperatur geleitet wird, eine der drei andern bekannten Modificationen der Metaphosphorsäure; aber es gelingt auf keine Weise eine dieser Modificationen in ihrer Verbindung mit Natron in Dimetaphosphorsäure überzuführen.

Dieser eigenthümliche Einfluß eines speciellen Körpers auf die Bildung eines anderen, ist gewiß eine Erscheinung von der größten Wichtigkeit. Das Interesse, welches dieselbe erweckt, stellt zunächst die Frage, welche Wirkung, diesem verschiedenen Verhalten des Natrons und Kupferoxyds gegenüber, die übrigen Basen beim Zusammenschmelzen mit Phosphorsäure auf deren Gestaltung ausüben.

Ich habe diese Frage zum Gegenstand meiner weiteren Versuche gemacht. Ich schlug dabei dasselbe Verfahren ein, das ich zur Darstellung und Untersuchung des dimetaphosphorsäuren Kupferoxyds befolgt habe. Von sämmtlichen stärkeren Metalloxydbasen erhielt ich dem Kupferoxydsalz ähnliche unlösliche krystallinische Verbindungen. Leider ist es mir bei vielen derselben nicht gelungen, die in ihnen enthaltene Säure auf andere Basen zu übertragen,



der einzige Weg, auf dem es bis jetzt möglich ist, die Natur derselben mit Bestimmtheit zu ermitteln.

#### Phosphorsäure und Manganoxydul.

Dampft man irgend eine Verbindung des Manganoxyduls mit überschüssiger Phosphorsäure ab und erhitzt, so ist der Vorgang ganz derselbe, wie bei der Darstellung des dimetaphosphorsauren Kupferoxyds. Der Proceß durchläuft dieselben Stadien, die ich dort ausführlicher beschrieben habe. Man erhält ein röthlichweißes Manganoxydsalz, das dieselbe charakteristische Unlöslichkeit in fast allen Agentien besitzt, wie das Kupferoxydsalz. In der überschüssigen Phosphorsäure löst es sich beim Glühen in viel geringerem Maasse wieder auf, als das dimetaphosphorsaure Kupferoxyd. Es krystallisirt aus der Lösung desselben unter denselben Bedingungen wie jenes.

Zum Studium der in dem Salze enthaltenen Säure versuchte ich eine Umsetzung desselben mit den löslichen Verbindungen der Alkalien. Dieselbe ist bedeutend schwieriger als die des dimetaphosphorsauren Kupferoxyds. Sie gelingt am besten durch Digeriren mit einer Lösung von kohlsaurem Natron. Von Schwefelnatrium wird das Salz selbst beim Erwärmen fast gar nicht angegriffen; Schwefelammonium wirkt nicht viel besser.

Das durch Umsetzung erhaltene Natronsalz war *dimetaphosphorsaures Natron*. Schon an seinen physikalischen Eigenschaften war es leicht als solches zu erkennen. Es stimmte in allen Reactionen mit demselben überein. Zur Bestätigung habe ich den Wassergehalt des krystallisirten Salzes bestimmt.

0,4645 Grm. lufttrockne Krystalle verloren beim Glühen 0,072 Grm. Wasser. Diese Zahlen ergeben 15,50 Proc. Wasser. Die Formel des dimetaphosphorsauren Natrons verlangt 14,88 Proc. Wasser.

Das geglühte und geschmolzene wasserfreie Salz reagirt vollkommen neutral und besitzt alle Eigenschaften des geschmolzenen metaphosphorsauren Natron Graham's, Be-

weis genug, daß es eine der Formel  $2\text{NaO} \cdot 2\text{PO}_5$  entsprechende Zusammensetzung besitzt.

Das Manganoxydul liefert demnach beim Zusammenschmelzen mit Phosphorsäure dieselbe Modification der Metaphosphorsäure als das Kupferoxyd. Das entstehende Salz ist *wasserfreies dimetaphosphorsaures Manganoxydul*.

Wie beim Kupferoxyd, so erhält man auch beim Manganoxydul stets dieselbe Verbindung, sobald man Phosphorsäure bis zur Vertreibung des basischen Wassers mit einem gleichen Aequivalent der Base zusammen erhitzt. Es ist mir nicht gelungen durch eine besondere Methode der Erhitzung eine andere Modification als die Dimetaphosphorsäure hervorzubringen. Das dimetaphosphorsaure Manganoxydul kann über einer Berzelius'schen Lampe für sich nicht zum Schmelzen gebracht werden.

#### Phosphorsäure und Zinkoxyd.

Die Darstellung des Zinkoxydsalzes ist ganz dieselbe, wie des Manganoxydulsalzes. Das Salz scheidet sich, sobald die Phosphorsäure in die einbasische Modification überzugehen beginnt, als ein weißes undeutlich krystallisiertes Pulver aus. Es löst sich mit derselben Leichtigkeit wie das Kupferoxydsalz in der überschüssigen Phosphorsäure wieder auf, wenn die Temperatur bis zur Rothglühhitze gesteigert wird und kann durch allmälige Abkühlung unter fleißigem Rühren aus dem klaren Fluß in hübschen deutlichen Kryställchen erhalten werden.

Das Salz widersteht mit der größten Hartnäckigkeit allen sauren und alkalischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von concentrirter Schwefelsäure, bei Anwendung von Siedhitze. Durch Schmelzen mit kohlensaurem Natronkali wird es mit Leichtigkeit und vollkommen aufgeschlossen. Beim Behandeln der aufgeschlossenen Masse mit Wasser bleibt das Zinkoxyd ganz frei von Phosphorsäure, aber durch Natrongehalt verunreinigt zurück. Zur quantitativen Bestimmung wurde dasselbe in Salzsäure gelöst und durch kohlen-saures Natron gefällt.

0,3900 Grm. geglühtes Salz gaben 0,1425 Grm. Zinkoxyd.

	Berechnet.		Gefunden.
PO <sub>5</sub>	71	63,98	—
Zno	40,5	36,02	36,53
	112,5	100,00.	

Das Salz erleidet weder durch Kochen mit Schwefelnatriumlösung noch mit Schwefelammoniumlösung eine merkliche Zersetzung. Die Uebertragung der in demselben enthaltenen Säure auf andere Salzbasen gelingt am besten durch Digeriren mit den Lösungen der kohlen sauren Alkalien.

Ich habe das Natron- und Ammoniumoxydsalz in krystallisirter Form dargestellt. Die Untersuchung zeigte, daß es Verbindungen der *Dimetaphosphorsäure* waren. Das beim Glühen des Natronsalzes zurückbleibende gewöhnliche metaphosphorsaure Salz reagirte vollkommen neutral. 0,1645 Grm. krystallisirtes Natronsalz verloren beim Glühen 0,072 Grm. entsprechend 15,60 Proc. Wasser. Die Berechnung verlangt 14,88 Proc. Wasser.

Die durch Einwirkung des Zinkoxyds entstehende Metaphosphorsäure ist demnach ebenfalls *Dimetaphosphorsäure*. Das oben beschriebene Zinkoxydsalz ist wasserfreies dimetaphosphorsaures Zinkoxyd und erhält die Formel 2ZnO, 2PO<sub>5</sub>. Auch das Zinkoxyd liefert beim Erhitzen mit einem gleichen Aequivalent von Phosphorsäure nie eine andere Modification als die *Dimetaphosphorsäure*.

Phosphorsäure mit Kobaltoxydul, Nickeloxydul,  
Eisenoxydul und Magnesia.

Nach dem Vorhergehenden läßt sich vermuthen, daß die übrigen Glieder der Magnesiagruppe ein gleiches Verhalten gegen Phosphorsäure zeigen würden, wie das Zinkoxyd und Manganoxydul. Meine Versuche haben mir indess hierüber keinen Aufschluß gegeben.

Eine Verbindung des Eisenoxyduls ist durch Zusammenschmelzen mit Phosphorsäure nicht darstellbar. Das Eisenoxydul oxydirt sich bei der zur Entwässerung der Phosphorsäure nöthigen Temperatur vollständig zu Eisenoxyd.

Beim Glühen von schwefelsaurem Eisenoxydul mit Phosphorsäure entweicht schweflige Säure.

Die Verbindungen des Kobaltoxyduls, Nickeloxyduls und der Magnesia sind von Maddrell dargestellt und analysirt worden. Er fand die Zusammensetzung entsprechend der empirischen Formel  $MO + PO_5$ .

Es ist mir trotz vieler Mühe nicht gelungen, eine Methode ausfindig zu machen, nach welcher sich die in diesen drei Salzen enthaltenen Säuren ohne Veränderung auf andere Basen übertragen ließen. Das Nickeloxydulsalz erleidet durch Kochen weder mit kohlensauren Alkalien noch mit Schwefelalkalien die geringste Zersetzung. — Das Kobaltoxydulsalz nimmt zwar nach langem Digeriren mit Schwefelnatrium eine schwarze Farbe an, die auf eine Zersetzung deutet; das Product derselben, das man erhält, ist indess zu unbedeutend, um eine genauere Untersuchung derselben zuzulassen. Das Magnesiasalz bietet noch viel weniger Aussicht auf die Möglichkeit einer Umsetzung. Tagelanges Digeriren mit kohlensauren oder gewöhnlich phosphorsauren Alkalien bewirkt nicht die geringste Zersetzung.

Phosphorsäure mit Baryt, Strontian und Kalk.

Die durch Glühen dieser drei Erden mit einem Ueberschuß von Phosphorsäure sich bildenden Verbindungen sind bereits von Maddrell dargestellt und analysirt worden. Ihre Zusammensetzung entspricht, wie die der vorhergehenden Salze der empirischen Formel  $MO \cdot PO_5$ .

Ich habe diese Verbindungen auf die verschiedenste Weise dargestellt, aber vergebens mich bemüht, die in denselben enthaltene Säuremodification auf andere Basen zu übertragen. Ich versuchte zu diesem Ende vornehmlich die Digestion mit den Lösungen der kohlensauren Alkalien. Sie war vollkommen erfolglos.

Verspricht zwar nach diesen Versuchen die Befolgung der Methode der Umsetzung keinen Aufschluß über die Natur der durch die Einwirkung der alkalischen Erden entstehenden Metaphosphorsäuren, so bleibt doch zu hoffen,  
dafs

dafs es später auf irgend einem andern Wege gelingen werde, zur Kenntnifs derselben zu gelangen. Vielleicht wird es möglich seyn, nach dem Studium der Doppelverbindungen, die sich auf feurigem Wege von den drei Verbindungen untereinander in constanten Verhältnissen erzeugen lassen, einen Schluß auf die Constitution der in ihnen enthaltenen Säuren zu thun.

**Phosphorsäure und Bleioxyd. Tetrametaphosphorsäure.**

Das Verhalten des Bleioxyds beim Abdampfen und Erhitzen mit einem Ueberschufs von Phosphorsäure ist sehr verschieden von dem der vorhergehenden Basen. Ehe man sicher seyn kann, dafs das sich ausscheidende Salz wirklich die Verbindung einer Metaphosphorsäuremodification ist, löst sich dasselbe in der überschüssigen Phosphorsäure bereits vollkommen wieder auf. Dagegen gelingt es leicht durch allmähliges Abkühlen der klar geschmolzenen Mischung ein Bleioxydsalz in grofsen durchsichtigen prismatischen Säulen krystallisirt zu erhalten. Die ganze Masse bildet gewöhnlich ein verworrenes Krystallgefüge, zusammenge kittet durch die amorphe glasige Masse der überschüssigen Phosphorsäure und einer gelöst gebliebenen Quantität von Bleioxyd.

Die überschüssige Bleioxydhaltige Phosphorsäure löst sich sehr schwierig beim Behandeln mit Wasser auf; um so schwieriger, je mehr Bleioxyd sie zurückbehalten hat.

Das Salz ist in Wasser vollkommen unlöslich. Durch Kochen mit Säuren wird es viel leichter zersetzt und aufgelöst als alle vorhergehenden unlöslichen metaphosphorsauren Verbindungen. Starke Glühhitze bringt das Salz zum Schmelzen. Beim raschen Erkalten gesteht es zu einer amorphen Masse. 0,484 Grm. geglühtes Salz gaben 0,303 Grm. phosphorsaure Magnesia.

	Berechnet:		Gefunden:
$\text{PO}_5$	72	39,24	40,19
$\text{PbO}$	111,5	60,76	
	183,5	100,00	

Der Ueberschufs von Phosphorsäure erklärt sich aus der Bereitungsweise des Salzes.

Das Salz wird durch Behandlung mit den Lösungen der Schwefelalkalien schon in der Kälte mit der größten Leichtigkeit zersetzt. Die bei der Umsetzung resultirenden Salze sind Verbindungen einer neuen Säure. Diese Säure ist die fünfte Modification der Metaphosphorsäure.

Während das wasserfreie Bleisalz, in welchem sich die Säure bildet, außerordentlich leicht und schön krystallisirt, sind die löslichen Verbindungen, die man aus demselben durch Umsetzung mit den Schwefelalkalien erhält, durchaus unkrystallisirbar. Sie besitzen dieselbe Gestaltlosigkeit wie die Salze der gewöhnlichen Metaphosphorsäure, mit denen sie auch im Uebrigen die meiste Aehnlichkeit haben.

Am charakteristischsten von den sonst wenig ausgezeichneten Salzen der Säure ist ihre Verbindung mit Natron. Zersetzt man das wasserfreie, feingepulverte Bleisalz der Säure mit einer Lösung von Schwefelnatrium, so findet unter Wärmeentwicklung eine rasche Umsetzung der beiden Salze statt. Die Mischung quillt bedeutend auf und bildet einen fest zusammenhängenden, elastischen Kuchen, bestehend aus dem Natronsalz der Säure und dem gebildeten feinzertheilten Schwefelblei. Der schwarze Kuchen verschluckt auf Zusatz von Wasser bedeutende Quantitäten desselben, ohne seine zähe elastische Beschaffenheit zu verlieren und eine Trennung des eingemengten Schwefelbleis möglich zu machen. Selbst auf Zusatz von 100 und mehreren Theilen Wasser behält die Lösung des Salzes eine schleimige Consistenz und läßt sich durchaus nicht filtriren.

Ich habe die verschiedensten Mittel, Zusatz von Säuren und Alkalien u. s. w. vergebens versucht, um die Lösung des Natronsalzes filtrirbar zu machen. War das angewandte Bleioxydsalz nicht ganz rein, enthielt dasselbe noch Beimischungen von amorphem Salz, so gelingt es wohl eine sehr verdünnte Lösung des Natronsalzes durch Absetzenlassen ziemlich vom suspendirten Schwefelblei zu trennen. Das Salz wird aus dieser Lösung auf Zusatz von Weingeist mit seinen früheren Eigenschaften wieder ausgeschieden. Es besitzt, auf diese Weise gereinigt, kautschuk-

ähnliche Consistenz, läßt sich zu langen Fäden ausziehen, die beim Loslassen mit großer Elasticität wieder zusammenschnellen. Die Lösung reagirt vollkommen neutral und trocknet beim Verdunsten zu einer durchsichtigen, risigen Masse ein, die nicht, wie das gewöhnliche metaphosphorsaure Natron, hygroskopisch ist. Es enthält im lufttrocknen Zustand auf die empirische Formel  $\text{MO} \cdot \text{PO}_3$  ungefähr 2 Aequivalente Wasser. Die Bestimmungen des Wassergehalts zeigten wenig Uebereinstimmung. Beim Glühen schmilzt das Salz, unter Verlust seines Wassers, zu gewöhnlich metaphosphorsaurem Natron von vollkommen neutraler Reaction.

Mit den Lösungen der alkalischen Erden geben die löslichen Salze der Säure Niederschläge, die dem durch Weingeist präcipitirten Natronsalze sehr ähnlich sehen. Es sind in Wasser unlösliche, elastische Massen, die bei längerem Stehen saure Reaction annehmen und sich in gewöhnlich phosphorsaure Salze zersetzen.

Die völlige Gestaltlosigkeit der löslichen Verbindungen der Säure giebt keine Hoffnung, daß es gelingen werde, durch die Untersuchung ihrer Doppelsalze zu Aufschlüssen über ihre innere Constitution zu gelangen. Wenngleich von dieser Seite rathlos darüber, welche Stelle diese neue Säure in der polymerischen Formelureihe der Metaphosphorsäuren einzunehmen habe, so glaube ich doch eine Thatsache von gleichem Werthe, wie jene bei der Di- und Trimetaphosphorsäure beobachteten Doppelverbindungsverhältnisse gefunden zu haben, die wenigstens mit großer Wahrscheinlichkeit auf die ihr zukommende rationelle Formel hinweist.

Schmilzt man dimetaphosphorsaures Kupferoxyd mit mehr als seinem gleichen Aequivalent dimetaphosphorsaurem Natron zusammen und sucht durch allmälige Abkühlung zu krystallisiren, so erhält man, je nachdem die letztere geleitet wurde, in sehr verschiedenem Verhältniß, drei verschiedene Producte. Die klar geschmolzene homogene Mischung der beiden Salze scheidet sich bei der Krystallisa-



tion zum Theil in reines Natronsalz und Kupferoxydsalz, zum Theil bildet sich aus derselben eine Doppelverbindung zu gleichen Aequivalenten der beiden Basen. Diese drei Salze sind Verbindungen ebenso viel verschiedener Säuren. Das Natronsalz, das sich durch Behandlung mit Wasser leicht ausziehen läßt, ist *trimetaphosphorsaures Natron*. Die reine Kupferoxydverbindung ist *dimetaphosphorsaures Kupferoxyd*, und das Doppelsalz der beiden Basen enthält die Phosphorsäure in derselben Modification, die durch die Einwirkung des Bleioxyds beim Zusammenschmelzen mit derselben hervorgebracht wird.

Dieses Doppelsalz ist ebenso vollkommen unlöslich in Wasser, wie das dimetaphosphorsaure Kupferoxyd und ist von letzterem auf keine Weise zu trennen. Will man daher das Salz rein erhalten, so muß bei der Darstellung desselben die Sonderung des Natron- und Kupferoxydsalzes verhindert werden. Man erreicht diesen Zweck am vollkommensten, indem man zu der Mischung der beiden neutralen Salze ungefähr ein Viertel der in ihr enthaltenen Menge von freier Phosphorsäure fügt. Die freie Phosphorsäure verhindert die Bildung oder Krystallisation des trimetaphosphorsauren Natrons vollständig. Diefß erklärt die Wirkung derselben bei dem Proceß. Man erhitzt die vorher zur klaren wässrigen Lösung gebrachte Mischung der beiden Salze bis zu einer Temperatur von etwa 300° C. Das Doppelsalz scheidet sich bei dieser Temperatur in derselben Weise, wie das dimetaphosphorsaure Kupferoxyd aus. Es bildet ein bläulich weißes, undeutlich krystallinisches Pulver. War das Verhältniß von Natron zu Kupferoxyd nicht zu sehr von dem von der Berechnung verlangten abweichend, so ist dasselbe vollkommen rein, sowohl von dimetaphosphorsaurem Kupferoxyd, als auch von unlöslichem metaphosphorsauren Natron, durch welches letztere es bei sehr großem Ueberschuß des Natronsalzes verunreinigt werden kann.

Die Verwandlung des Doppelsalzes in das entsprechende Natronsalz durch Digestion mit Schwefelnatriumlösung ge-

schiebt vollständig, aber mit derselben Schwierigkeit wie die Umsetzung des dimetaphosphorsauren Kupferoxyds. Der hierbei resultirende kautschukähnliche Salzkuchen besitzt ganz dieselben Eigenschaften wie das aus dem Bleioxydsalz erhaltene Natronsalz. Gelingt es, die schleimige Lösung desselben vom suspendirten Schwefelkupfer zu trennen, so erhält man auf Zusatz von Weingeist das Salz als dieselbe kautschukähnliche neutral reagirende Masse, die ich oben beschrieben habe. Obgleich es mir bis jetzt nicht möglich ist, die Identität dieses Salzes mit dem aus dem Bleisalz gewonnenen durch entscheidendere Merkmale, als die übereinstimmenden physikalischen Eigenschaften der beiden Salze darzuthun, so ist doch, da keine Verwechslung mit den Salzen der übrigen Modificationen der Metaphosphorsäure möglich ist, nicht daran zu zweifeln, daß das Kupferoxydnatrondoppelsalz und das oben beschriebene Bleioxydsalz Verbindungen derselben Säure sind.

Das Kupferoxydnatronsalz bekommt nach den übereinstimmenden Resultaten der Analyse die empirische Formel  $\text{CuO} \cdot \text{NaO} + 2\text{PO}_5$ .

Das zur Analyse verwendete Salz war aus einer Mischung von etwa 3 Aequivalenten Kupferoxyd mit einem Ueberschuß von Phosphorsäure gewonnen.

1) 0,781 Grm. geglühtes Salz gaben 0,3485 Grm. Kupferoxyd.

2) 0,798 Grm. von einer andern Darstellung gaben 0,147 Grm. Kupferoxyd.

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
CuO	39,7	18,49	18,96	18,42
NaO	31	14,44	—	—
2PO <sub>5</sub>	144	67,07	—	—
	214,7	100,00.		

Das vorliegende Verbindungsverhältniß ist dasselbe wie das der dimetaphosphorsauren Doppelsalze. Die Bleioxydmodification des elastischen Natronsalzes und die Dimeta-

phosphorsäure scheinen sich hiernach um dieselbe rationelle Formel zu streiten.

Sofern nicht daran zu zweifeln ist, daß für die verschiedenen Modificationen der Metaphosphorsäure die im Eingange aufgestellte polymere Formelnreihe als rationeller Ausdruck ihrer verschiedenen Constitution existirt, ist es selbstredend, daß nur *eine* der beiden verschiedenen Säuren die Formel  $2\text{PO}_5 \cdot 2\text{HO}$  erhalten kann, und die Formel der andern, im Einverständniß mit den erhaltenen Resultaten sich als ein Multiplum derselben herausstellen muß.

Das Recht der Dimetaphosphorsäure auf die Formel  $2\text{PO}_5 \cdot 2\text{HO}$  ist bei der Menge von Doppelverbindungen, deren Verhältnisse ihr dasselbe ohne Annahme vindiciren, nicht zu bezweifeln. Die Formel der Bleioxydmodification wird daher die Vervielfältigung zu erleiden haben. Dieselbe ist hiernach mit größter Wahrscheinlichkeit das vierte Glied der polymerischen Reihe der Metaphosphorsäuren. Die Säure würde demgemäß den Namen Tetrametaphosphorsäure erhalten. Ich werde weiter unten zeigen, wie andere gewichtige Gründe diese Annahme entschieden unterstützen, gestehe aber zugleich gern, daß es zur vollkommenen Begründung derselben noch entscheidendere Resultate bedarf.

#### Phosphorsäure mit Wismuthoxyd und Kadmiumoxyd.

Das Wismuthoxyd schmilzt wie das Bleioxyd mit überschüssiger Phosphorsäure sehr leicht zu einem klaren Glase zusammen. Die krystallinische Ausscheidung erfolgt beim langsamen Abkühlen bedeutend schwieriger als die des Bleisalzes. Es bedarf eines fortwährenden fleißigen Rührens der Mischung mit einem Platinspatel, um sie dazu zu bringen.

Die Darstellung des Kadmiumsalzes ist ganz dieselbe wie die des dimetaphosphorsauren Zinkoxyds.

Die Zersetzung der beiden Salze mit Schwefelnatriumlösung geschieht mit großer Leichtigkeit. Dieselbe zeigte, daß die in denselben enthaltene Säure dieselbe Modifica-

tion ist, die durch Einwirkung des Bleioxyds auf Phosphorsäure hervorgebracht wird. Es resultirten dieselben elastischen Salzmassen, wie bei der Zersetzung des Bleioxydsalzes oder des Kupferoxydnatrondoppelsalzes mittelst Schwefelnatrium.

#### Phosphorsäure mit Silberoxyd.

Das Silberoxyd schmilzt mit derselben Leichtigkeit wie das Bleioxyd mit überschüssiger Phosphorsäure zu einem klaren Glase zusammen. Die krystallinische Ausscheidung des Silberoxydsalzes aus der allmähig erkaltenden Mischung erfolgt sehr schwierig.

Das Salz bildet kleine glänzende Krystallschüppchen. Es ist in Wasser vollkommen unlöslich. Die Umsetzung mit Schwefelnatriumlösung geht außerordentlich leicht unter Wärmeentwicklung von statten. Das resultirende Natronsalz ist gewöhnlich metaphosphorsaures Natron. Die Lösung des Salzes läßt sich mit Leichtigkeit von dem gebildeten Schwefelsilber durch Filtration trennen und wird durch Zusatz von Weingeist in Form einer concentrirten Salzlösung gefällt. Dieselbe hat alle Eigenschaften des durch rasches Abkühlen von geschmolzenen metaphosphorsauren Natrons entstehenden zerfließlichen metaphosphorsauren Salzes von Graham.

Die Wirkung des Silberoxyds auf die Metaphosphorsäure, indem es damit ein krystallisirtes Salz liefert, ist also dieselbe, wie die des Natrons bei rascher Abkühlung und Vermeidung der Krystallisation.

Auf gleiche Weise wie das Silbersalz läßt sich eine krystallisirte Verbindung des Quecksilberoxyds mit Metaphosphorsäure erhalten. Dieselbe krystallisirt noch weit schwieriger als die Silberoxydverbindung und scheint die Metaphosphorsäure ebenfalls in der gewöhnlichen Modification zu enthalten. Das Quecksilberoxydul geht beim Zusammenschmelzen mit Phosphorsäure unter Verflüchtigung von Quecksilber in Quecksilberoxyd über.

Es bleibt nach Vorhergehendem noch zu erörtern, welche Stellen in der oft angezogenen polymeren Reihe für die Metaphosphorsäuren die beiden noch übrigen Modificationen derselben einnehmen werden. Diese beiden Modificationen sind die Säure der unlöslichen metaphosphorsauren Alkalisalze und die gewöhnliche Metaphosphorsäure Graham's.

Leider macht es die Natur der Verbindungen dieser Säuren nicht möglich, auf den bisher befolgten Wegen zu einem bestimmten Aufschluß über ihre Constitution zu gelangen. Die Versuche, die ich zur Ermittlung desselben angestellt habe, haben wenig entscheidende Resultate gegeben und bedürfen sehr der Bestätigung.

Nach der Bestimmung der Formeln der Di-, Tri- und Tetrametaphosphorsäure bleiben für die beiden Säuren von den Formeln der polymerischen Reihe vornehmlich die Glieder  $PO_5 \cdot HO$ ,  $5PO_5 \cdot 5HO$  und  $6PO_5 \cdot 6HO$  zu berücksichtigen. Die hierüber hinausgehenden polymeren Ausdrücke  $7PO_5 \cdot 7HO$  u. s. w. haben wenig Wahrscheinlichkeit für ihre Existenz.

Von der Modification des unlöslichen metaphosphorsauren Natrons sind, wenigstens mit ziemlicher Gewissheit, im ganzen drei Verbindungen als bekannt anzunehmen. Diese sind die drei unlöslichen metaphosphorsauren Salze der Alkalien. Die vollkommenste Gleichheit ihrer physikalischen Eigenschaften läßt nicht daran zweifeln, daß es Verbindungen derselben Modificationen sind, obschon der allein endgültige Beleg auf dem Wege der Uebertragung der Säure auf andere Basen noch fehlt und auch wohl schwerlich wird gewonnen werden können.

Ich habe vergeblich versucht von den genannten drei Salzen Doppelverbindungen zu erzielen. Der einzige mögliche Weg schien mir die Erzeugung der Modification durch Zusammenschmelzen der Phosphorsäure mit einer Mischung der beiden fixen Alkalien. Wird das Kalisalz für sich geschmolzen, so erstarrt dasselbe, wie früher erwähnt wurde, stets als unlösliche, dem unlöslichen metaphosphorsauren

Natron entsprechende Verbindung. Wird dagegen dem Kalisalz nur der sechste Theil seines Gewichts von metaphosphorsauren Natron zugesetzt, so bildet sich beim Erkalten der geschmolzenen Mischung keine Spur eines unlöslichen Salzes. Das unlösliche metaphosphorsaure Natron bildet sich mit großer Leichtigkeit, wenn Natron mit einem geringen Ueberschuss von Phosphorsäure einer allmählig gesteigerten Erhitzung unterworfen wird. Auf dieselbe Weise lässt sich mit derselben Leichtigkeit das unlösliche Kalisalz erzeugen. Nimmt man dagegen eine Mischung der beiden Basen, so erhält man nie oder nur in höchst geringen Quantitäten ein unlösliches Product, das wahrscheinlich eine bloße Mischung von Kali und Natronsalz ist.

Dieses Verhalten scheint anzuzeigen, dass die Modification der unlöslichen metaphosphorsauren Alkalisalze nicht die Fähigkeit besitzt, Doppelsalzverbindungen einzugehen. Ist dies aber der Fall, so erhält die Säure nach den als leitend angenommenen Grundsätzen die rationelle Bezeichnung  $\text{IPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und den Namen Monometaphosphorsäure.

Gleich unbefriedigende Resultate ergaben die Versuche, die ich zur Ermittlung der Constitution der gewöhnlich metaphosphorsauren Salze angestellt habe.

Fügt man zu einer wässrigen Lösung von gewöhnlich metaphosphorsaurem Natron Salmiak in großem Ueberschuss, so erfolgt eine theilweise Umsetzung der beiden Salze und man erhält auf Zusatz von Weingeist einen syrupartigen Niederschlag einer Doppelverbindung der Metaphosphorsäure mit Natron und Ammoniumoxyd, die sich durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällungen mittelst Weingeist leicht und vollkommen vom beigemischten Chlornatrium und Salmiak reinigen lässt.

Ich habe eine große Menge der auf diese Weise erhaltenen zerfließlichen Doppelverbindungen der Analyse unterworfen. Indess jede neue Darstellung gab ein anderes Resultat. Das Verhältniss des Natrons zum Ammoniumoxyd schwankte von 1:1 bis zu 1:5 und scheint abhän-

gig sowohl von der Menge des angewandten Salmiaks als von der Concentration der Flüssigkeit, aus welcher das Salz durch Weingeist präcipitirt werde. Beachtenswerth ist, daß die Umsetzung mit Salmiak nie eine vollständige wird. Man mag das erhaltene Doppelsalz noch so oft von neuem mit Salmiak versetzen und präcipitiren, nie geht der Grad der Umsetzung über das Verhältniß von 1:5 der beiden Basen hinaus.

Ich versuchte ferner eine Doppelsalzbildung mit den alkalischen Erden. Versetzt man ein durch Umsetzung mit Salmiak erzeugtes Natronammoniumoxydsalz mit einer zur vollständigen Fällung unzureichenden Menge Chlorcalcium, so erhält man ein Kalkammoniumoxyddoppelsalz in Form eines unlöslichen, käsigen Niederschlags. Auch dieses Salz zeigte keine constante Zusammensetzung. Bei mehreren Darstellungen entsprach der Ammoniumoxydgehalt ziemlich der Formel  $5\text{CaO} \cdot \text{AmO} \cdot 6\text{PO}_5$ ; bei anderen fiel er für dieselbe zu hoch aus.

Diese Resultate sind wenig geeignet eine feste Entscheidung darüber abzugeben, welche Formel den Salzen der gewöhnlichen Metaphosphorsäure beizulegen sey. Die größte Wahrscheinlichkeit erhält die Formel  $6\text{MO} \cdot 6\text{PO}_5$ . Es bleibt späteren Versuchen überlassen, dieselbe definitiv festzustellen.

Die eigenthümliche Entstehungsweise der verschiedenen Metaphosphorsäuren bietet Stoff zu interessanten Betrachtungen.

Man erlaube mir zur Erleichterung einer übersichtlichen Zusammenstellung der wichtigsten Thatsachen, die sich im Laufe meiner Untersuchung ergeben haben, für die beiden Säuren der gewöhnlichen metaphosphorsauren Salze und der unlöslichen Alkaliverbindungen einstweilen diejenigen Namen gebrauchen zu dürfen, die ich in Vorhergehendem als die ihnen mit großer Wahrscheinlichkeit zukommenden bezeichnet habe.

Die *Monometaphosphorsäure* entsteht durch die Einwir-

kung der drei Alkalien. Ihre Bildung findet *immer* statt, sobald Kali und Phosphorsäure zu gleichen Aequivalenten zusammengeglüht werden. Sie entsteht in Verbindung mit Ammoniumoxyd durch Erhitzen des dimetaphosphorsauren Salzes dieser Base bis zu  $250^{\circ}$  C. In ihrer Verbindung mit Natron entsteht sie neben der Tri- und Hexametaphosphorsäure unter gewissen Umständen.

Die Dimetaphosphorsäure wird unter allen Umständen erzeugt, sobald die Phosphorsäure mit einem gleichen Aequivalent der isomorphen Basen Kupferoxyd, Zinkoxyd und Manganoxydul zusammen erhitzt wird. Nie habe ich ihre Entstehung in Verbindung mit einer anderen Basis, als den drei genannten wahrgenommen.

Die Trimetaphosphorsäure bildet sich durch Krystallisation einer geschmolzenen Mischung von gleichen Aequivalenten Phosphorsäure und Natron bei allmäliger Erkaltung. Es giebt keine andere Entstehungsweise dieser Säure.

Die Tetrametaphosphorsäure entsteht durch die Einwirkung der Basen Bleioxyd, Wismuthoxyd und Cadmiumoxyd, sowie einer Mischung von gleichen Aequivalenten Kupferoxyd und Natron.

Die Hexametaphosphorsäure endlich bildet sich beim Glühen von Phosphorsäurehydrat, beim raschen Abkühlen des geschmolzenen Natronsalzes und durch Einwirkung des mit dem Natron isomorphen Silberoxyds.

Die Entstehung irgend einer der fünf Modificationen ist durchaus gebunden an das Vorhandensein derjenigen Basen, in Verbindung mit welchen sie nach vorhergehender Zusammenstellung erhalten werden.

Dies ist offenbar eine Thatsache von der größten Bedeutung. Sie bereichert den Kreis unserer Erfahrungen um eine ganz neue Erscheinung für die mir bis jetzt kein Analogon auffindbar zu seyn scheint. Ich hebe sie als das wichtigste Resultat meiner Untersuchung hervor.

Welcher ist der Grund dieser specifischen Wirkung der verschiedenen Basen? —

Für die Beantwortung dieser Frage scheint mir in dem



Wesen der Modificirung, wie wir es nach Vorhergehendem kennen gelernt haben, ein leicht verständlicher Fingerzeig zu liegen.

Die verschiedenen Modificationen der Metaphosphorsäure werden, ganz allgemein, hervorgebracht, indem der Körper  $\text{PO}_3$  in seiner wasserfreien Verbindung mit den betreffenden Basen durch die Einwirkung der Hitze eine bestimmte polymerische Gestaltung annimmt. Es ist keine Frage, daß in der entstehenden Verbindung, die je nach der Betrachtungsweise durch die allgemeinen Formelausdrücke  $n\text{MO} \cdot n\text{PO}_3$  oder  $n\text{MPO}_3$  wiedergegeben wird, das Atom des Metalloxyds in gleicher Complexion enthalten ist, als das Phosphorsäureatom. Wenn wir nun sehen, daß die Phosphorsäure in Verbindung mit Kupferoxyd sich stets zu der Gruppe  $2\text{CuO} \cdot 2\text{PO}_3$  gestaltet, während andere Basen unter denselben Bedingungen mit ihr Verbindungen von einem anderen Polymerieverhältniß eingehen, so liegt nichts näher, als zu vermuthen, daß diese besondere Wirkung des Kupferoxyds darin seinen Grund habe, daß die Atome des *Kupferoxyds selbst* vorzugsweise die Fähigkeit und Neigung besitzen, sich zu Doppelatomen zu gestalten. In gleicher Weise erklärt sich dann die spezifische Wirkung aller übrigen Basen. Das Natron erhält je nach den Verhältnissen die Neigung, sich zu einfachen, dreifachen und sechsfachen Atomen zu gruppieren, während das Kali vorzugsweise in seiner einfachen Atomgestalt beharrt, u. s. w.

Eine solche Annahme, die weiter ausgedehnt allen Körpern die Fähigkeit zuspricht, verschiedene polymere Atomgestaltungen anzunehmen, wird sowohl durch Vernunftgründe, als durch manche Erfahrung unterstützt. Es läßt sich nicht gut annehmen, daß die Natur nur *einzelne* Körper mit einer Eigenschaft versehen habe, die so sehr den Charakter einer allgemeinen an sich trägt, wie die Modificationsfähigkeit der Metaphosphorsäure. Es scheint vielmehr von vorneherein wahrscheinlich, daß die Natur das Grundwesen einer solchen Erscheinung als ein ganz gewöhnliches Mittel zur

Entfaltung ihrer unendlichen Mannigfaltigkeit benutze. In der That: welchen principiellen Unterschied sind wir zu machen berechtigt zwischen den zahlreichen Beispielen von Dimorphie und dem Modificationswesen der Phosphorsäure. Wäre die Beständigkeit der verschiedenen Metaphosphorsäuren nicht so groß, als sie ist, und erlaubte es dieselbe nicht die Säuren aus ihren verschiedenen Verbindungen auf andere Basen zu übertragen, würden wir wohl Veranlassung gefunden haben, die Existenz der verschiedenartigen metaphosphorsauren Salze von den gewöhnlichen Fällen der Dimorphie zu unterscheiden?

Frankenheim hat gezeigt, daß die beiden dimorphen Arten des Quecksilberjodids selbst in Dampfform ihre Verschiedenheit beibehalten. Er fand, daß, bei vorsichtiger Erhitzung, das rothe Jodid sich als rothes, das gelbe als gelbes Jodid verflüchtigt und condensirt. Die Beobachtung von H. Rose läßt nicht daran zweifeln, daß die glasige arsenige Säure sich bei ihrer Auflösung in Salzsäure mit Beibehaltung ihrer Eigenthümlichkeit löse und erst durch die Krystallisation in die andere dimorphe Form übergehe. Diese Beobachtungen zeigen aber aufs deutlichste, daß die Dimorphie mehr als eine äußere Formverschiedenheit ist; sie machen es höchst wahrscheinlich, daß die Verschiedenheit der dimorphen Körper eine gleichbegründete und theoretisch gleichwerthige wie die der Metaphosphorsäuremodification sey. Es steht zu hoffen, daß wir mit der Zeit ebenso wie bei den Metaphosphorsäure-Modificationen dahin gelangen werden, diese Verschiedenheit durch rationelle Formelausdrücke wiederzugeben. Vielleicht liegt in einem genauen Studium der Atomvolumenverhältnisse dimorpher und polymerer Körper ein Weg, um zum Aufschluß über die Constitution derselben zu gelangen.

Das Verhalten des Kupferoxyds zur Phosphorsäure macht es sehr wahrscheinlich, daß diese Base in ihren wasserfreien Verbindungen die Neigung besitze, sich stets zu Doppelatomen zu gruppiren. Ist dieß der Fall, so erhält die früher beschriebene Verbindung der Tetrametaphosphorsäure

unbedingt die rationelle Formel  $2\text{CnO} \cdot 2\text{NaO} \cdot 4\text{PO}_5$  und die Zulässigkeit des ihr auf Grund dieser Verbindung einsteilen gegebenen Namens vollkommene Bestätigung.

Die vorliegende Untersuchung wurde in dem Laboratorium des Herrn Prof. H. Rose ausgeführt, dessen gütige Unterstützung mich zum wärmsten Dank verbindet.

V. *Ueber den Einfluss der umgebenden Mittel auf das Glühen durch Voltaismus;*  
von *Hrn. W. R. Groce.*

(*Philosoph. Magazine Vol. XXXV p. 114.*)

Im *Philosophical Magazine*, Decemberheft 1845<sup>1)</sup>, wies ich auf einen auffallenden Unterschied hin, der bei der in einem Draht durch einen Volta'schen Strom erzeugten Wärme auftritt, je nachdem dieser Draht von atmosphärischer Luft oder Wasserstoffgas umgeben ist; und in der Baker'schen Vorlesung für 1847 gab ich einige fernere Versuche über diesen Gegenstand, wobei der Draht in Atmosphären von verschiedenen Gasen zum Glühen gebracht ward, während ein in die Kette eingeschaltetes Voltameter eine Gasmenge lieferte, die zu der im Draht entwickelten Wärme in einem umgekehrten Verhältniss stand. Durch ein in gegebenem Abstand aufgestelltes Thermometer wurde gezeigt, dass die strahlende Wärme in einem directen Verhältniss zur sichtbaren Wärme stand.

Obschon das Phänomen scheinbar abnorm war, so liess es sich doch möglicherweise durch bekannte physische Agentien erklären, z. B. durch Verschiedenheit in der specifischen Wärme der umgebenden Media, in dem elektrischen Lei-

1) In einer Notiz über die Anwendung des Volta'schen Glühens zur Grubenbeleuchtung. Siehe auch den spätern Aufsatz in dies. Ann. Bd. 71 S. 196. P.

tungsvermögen derselben oder in der Beweglichkeit ihrer Theilchen, vermöge welcher die Wärme durch Molecularströme mit verschiedenen Graden von Schnelligkeit fortgeführt worden wäre. Die Untersuchung dieser Fragen bildet den Gegenstand des vorliegenden Aufsatzes.

Der Apparat war wie in Fig. 11. Taf. 1. eingerichtet. Zwei Glasröhren, *A* und *B*, von 1,5 Zoll Länge und 0,3 Zoll innerem Durchmesser, waren an beiden Enden durch Korke verschlossen, in welche Kupferdrähte hineinreichten, deren Enden durch einen schraubenförmigen Platindraht von  $\frac{1}{80}$  Zoll Durchmesser und 3,7 Zoll Länge, im ausgestreckten Zustande, verbunden waren. Die Röhre *A* war mit Sauerstoff gefüllt, die Röhre *B* mit Wasserstoff, und beide so zubereitete Röhren waren in zwei getrennte, einander in jeder Beziehung ähnliche Gefäße getaucht, die 3 Unzen Wasser enthielten. In das Wasser eines jeden Gefäßes brachte man ein Thermometer, und die Kupferdrähte verband man so, daß sie hintereinander den Schließungsbogen einer Salpetersäure-Batterie von acht Zellen, jede von acht Quadratzoll wirkender Fläche, bildeten. Als geschlossen ward, gerieth der Draht in der Sauerstoff haltenden Röhre in Weißgluth, während der im Wasserstoffgas nicht sichtbar glühte. Die Temperatur des Wassers, die zu Anfang des Versuchs in jedem Gefäße 60° F. betrug, stieg innerhalb fünf Minuten in dem die Wasserstoff-Röhre umgebenden Wasser auf 70° F. und in dem die Sauerstoff-Röhre einschließenden auf 81° F. <sup>1)</sup>).

- 1) Nach der Veröffentlichung der Baker'schen Vorlesung ist mein Versuch über die eigenthümliche Wirkung des Wasserstoffgases auf den glühenden Draht in einem Aufsatz von Hrn. Matteucci erwähnt worden, welchen ich, obwohl er kurz nach seiner Veröffentlichung in meine Hände gekommen war, dennoch zu meinem Bedauern noch nicht mit der gehörigen Aufmerksamkeit gelesen hatte. Seit der Beendigung der in diesem Aufsatz beschriebenen Versuche habe ich ihn jedoch gelesen und daraus ersehen, daß ich ausführte, was mir von meinem Freunde angerathen ward. Zu einem anderen Zweck machte Hr. Matteucci einen einigermaßen ähnlichen Versuch wie den obigen, jedoch darin wesentlich von dem meinigen verschieden, daß er zuerst mit dem einen, und dann

Bevor ich in weitere Details der Versuche eingehe, muß ich das Außerordentliche dieses Resultats hervorheben. Ein und derselbe Strom oder ein und dieselbe Elektrizitätsmenge geht durch zwei ähnliche Drahtstrecken, die in dieselbe Menge Flüssigkeit eingetaucht sind, und dennoch scheint, weil sie von einer dünnen Hülle verschiedener Gase umgeben sind, ein großer Theil der Wärme, welcher in der einen Strecke entwickelt wird, in der andern zu verschwinden.

Aehnliche Versuche mit andern Gasen in dem ersten Rohre und Wasserstoff in dem zweiten gaben folgende Resultate. In fünf Minuten stieg das Thermometer von 60° F.

in Wasserstoff	auf 69°,5;	in Stickstoff	auf 81°,5
-	- 70°,5;	- Kohlensäure	- 80°,0
-	- 70°,0;	- Kohlenoxyd	- 79°,5
-	- 70°,5;	- Oelbild. Gas	- 76°,5 <sup>1)</sup> .

An einem andern Tage stellte ich folgende Versuche an. Alle Umstände dabei waren dieselben, mit Ausnahme einer größeren Stärke des Stroms, weshalb ich sie nicht mit den obigen zusammengestellt habe. In fünf Minuten stieg das Thermometer von 60° F.

in Sauerstoff	auf 82°;	in Steinkohlengas	auf 76°
- Wasserstoff	- 77°;	-	- 82°,5

woraus hervorgeht, daß das Steinkohlengas, was seine abkühlende Wirkung betrifft, zwischen Wasserstoff und ölbildendem Gase steht.

An

mit dem andern Gase operirte, und somit nicht die Wirkungen einer und derselben Elektrizitätsmenge verglich. Ich kann nicht ganz mit den Schlüssen übereinstimmen, die er aus diesen und andern von ihm erwähnten Versuchen zieht, will sie jedoch hier nicht angreifen, da es mich zu weit von dem Hauptpunkte meines Aufsatzes abführen würde.

- 1) Ich habe vielleicht zu bemerken, daß mehr Probeversuche gemacht wurden, um den Apparat zu prüfen. So wurden beide Röhren mit gleichen Gasen gefüllt, wo dann die Thermometer in beiden Gefäßen gleiche Angaben lieferten. Auch wurden die Röhren in Bezug auf die Gefäße und die in ihnen enthaltenen Gase mit einander vertauscht. Das Wasser wurde immer umgerührt, um seine Temperatur vor der Ableitung gleichförmig zu machen.

An einem andern Tage wurden Schwefelwasserstoffgas respective mit Sauerstoff und Wasserstoff verknüpft. Im Schwefelwasserstoff glühte der Draht anfangs etwas schwächer als im Sauerstoff, allein bald wurde das erstere Gas rasch zersetzt; es lagerte sich Schwefel auf die Innenwand der Röhre ab und in dem Maafse nahm das Glühen an Stärke ab, so dafs es zuletzt kaum das im Wasserstoff übertraf, wie dann auch das Gas jetzt fast reiner Wasserstoff war. Unter gleichen Umständen wie zuvor stieg das Thermometer in fünf Minuten von  $60^{\circ}$  F.

in Sauerstoff auf  $86^{\circ}$ ; in Schwefelwasserstoff auf  $76^{\circ}$

- Wasserstoff -  $79$ ; - - -  $81^{\circ},5$

Dieses Resultat würde den Schwefelwasserstoff zwischen Wasserstoff und Steinkohlengas setzen; allein da sich das erstere Gas rasch zersetzte, so wurde der gröfsere Theil des Versuchs mit einem kleine Mengen Schwefel enthaltenen Wasserstoffgase und nicht mit Schwefelwasserstoffgas gemacht. Ich glaube daher, dafs das Schwefelwasserstoffgas, oder das aus gleichen Aequivalenten seiner beiden Elemente bestehende Gas, weiter absteht vom reinen Wasserstoffgas, wahrscheinlich in seiner erkaltenden Wirkung dem Kohlenoxyd und der Kohlensäure gleich ist.

In Phosphorwasserstoffgas wird der Platindraht zerstört, indem er sich, so wie er zum Glühen kommt, mit dem Phosphor verbindet, wodurch das Verhalten dieses Gases zu anderen nicht ermittelt werden kann.

Oxydul und Oxyd des Stickstoffs werden, wie ich schon in der Baker'schen Vorlesung angegeben, vom glühenden Draht zersetzt; sie sind in ihrer Wirkung, wie die atmosphärische Luft, möglichst nahe ihren Bestandtheilen gleich.

In Aetherdampf erlischt das Glühen des Drahts beinahe so vollständig wie in Wasserstoffgas; ich habe die Wirkung noch nicht verglichen, halte sie aber beinahe für gleich der des Steinkohlen- und des ölbildenden Gases.

In meinen früheren Versuchen fand ich für die Gase, wenn die Stärke des Glühens umgekehrt proportional ge-

setzt wurde dem durch das Voltameter gemessenen Leitvermögen des Drahts, folgende Ordnung <sup>1)</sup>).

Gas in Umgebung des Drahts.	Gasentwicklung im Volt- ameter pro Minute.
Wasserstoff	7,7 Kbkzll.
Oelbildendes Gas	7,0 -
Kohlensäure	6,6 -
Kohlenoxyd	6,6 -
Sauerstoff	6,5 -
Stickstoff	6,4 -

Angenommen, bei den gegenwärtigen Versuchen sey die Wärme des Wassers eine richtige Anzeige der Stärke des Glühens des Drahtes, so ist die Ordnung dieselbe in beiden Versuchsreihen. Der Wasserstoff steht jedoch in seiner Wirkung auf den glühenden Draht sowohl vom Sauerstoff als vom Stickstoff so weit ab, dafs ich, um die relative Stellung dieser letzten beiden Gase genauer zu ermitteln, sie gegeneinander und nicht gegen Wasserstoff nochmals durch einige Versuche prüfte. Ich wiederholte zunächst meine früheren Versuche mit diesen beiden Gasen, und veränderte dabei die Umstände nur in der von den gegenwärtigen Versuchen angegebenen Weise, welche letztere, weil bei ihnen das Gefäfs, statt der äufseren Atmosphäre ausgesetzt zu seyn, in eine gegebene Wassermenge getaucht war, eine gröfsere Gleichheit in der abkühlenden Wirkung der Umgebung gaben und mir Gelegenheit verschafften, beide Methoden in Einem Experiment zu combiniren.

Ich füllte beide Röhren *A* und *B* mit Sauerstoff, und schlofs ein Voltameter in die Kette ein. Nach 2 Minuten waren 3,43 Kbkzll. Wasserstoff im Voltameter entwickelt und das Thermometer in jeder Zelle von 60° auf 63° gestiegen. Ein ähnlicher Versuch mit Stickgas gab in 2 Minuten 3,4 Kbkzll. Wasserstoffgas und ein Steigen des Thermometers von 60° auf 63°.

Diese Versuche stimmen mit meinen früheren in Betreff des Voltameters, geben aber für das Thermometer keinen

1) *Philosoph. Transact.* 1847. p. 2. (Ann. Bd. 71. S. 194.)

Unterschied zwischen Sauerstoff und Stickstoff. Ich combinirte daher bei den folgenden drei Versuchen Stickstoff mit Sauerstoff in dem Apparat Fig. 11. Taf. I. Unter völlig gleichen Umständen wie früher stieg das Thermometer in fünf Minuten von 60° F.

I.	in Sauerstoff	auf 71°5;	in Stickstoff	auf 73°
II.	-	-	77 ;	-
III.	-	-	75 ;	-
Mittel	-	-	74,5;	-

Nach dem ersten Versuch hatte die Batterie etwas an Kraft gewonnen, allein da beide Drähte Theile derselben Leitung bildeten, afficirten diese Veränderungen nicht die vergleichenden Resultate. Der zweite Versuch giebt dem Sauerstoff und Stickstoff eine umgekehrte Stellung als der erste und dritte; allein die Gase kommen einander in dem Kühlvermögen so gleich, daß diese geringen Unterschiede nicht viel bedeuten. Ich stellte sie jedoch noch ferner auf die Probe. Ich verknüpfte Sauerstoff und Stickgas nach einander mit Kohlensäure und erhielt folgende Resultate. In 5 Minuten stieg das Thermometer von 60° F.

I.	in Sauerstoff	auf 75°;	in Kohlensäuregas	auf 75°
II.	-	-	76 ;	-
I.	Stickstoff	-	74 ;	-
II.	-	-	73 ;	-

Beim letzten Versuch hatte die Batterie etwas an Kraft verloren. Beide Gase, Sauerstoff und Stickstoff, zeigten ein geringeres Kühlvermögen als die Kohlensäure, allein der Sauerstoff kam ihr näher als der Stickstoff, darin übereinstimmend mit dem früheren Versuch. Aus Allem erhellt, daß der Sauerstoff eine etwas schwächere Kühlwirkung auf den glühenden Draht ausübt als der Stickstoff; indess können diese Gase für die Zwecke dieses Aufsatzes beinahe als gleich betrachtet werden. Atmosphärische Luft übt eine ähnliche Wirkung aus wie Sauerstoff und Stickstoff für sich. Allein ich bin zu glauben geneigt, daß bei der Berührung der atmosphärischen Luft mit dem glühenden Draht, etwas salpetrige Säure gebildet werde; denn wenn Lackmuspapier über dem voltaisch erglühenden Draht



gehalten wird, zeigen sich auf der Strecke gerade über dem Draht schwache, aber deutliche rothe Flecke.

Um zu ermitteln, ob die specifische Wärme der umgebenden Media die Ursache der Erscheinung sey, untersuchte ich nun die Wirkung des den Volta'schen Strom leitenden Drahts auf Flüssigkeiten. Alle Umstände waren wie bei den früheren Versuchen, und 3 Unzen Wasser umgaben gleiche Mengen der folgenden Flüssigkeiten. In 5 Minuten stieg das Thermometer von 60° F.

in Wasser auf 70°,3;	in Terpenthinöl	auf 88°,0
- - - 70°,3;	- Schwefelkohlenstoff	- 87°,1
- - - 69°,0;	- Olivenöl	- 85°,0
- - - 70°,1;	- Naphtha	- 78°,8
- - - 70°,5;	- Alkohol sp. Gr. 0,84	- 77°,0
- - - 68°,5;	- Aether	- 76°,1

Auf den letzten Versuch gebe ich nicht viel, da die Batterie schwächer wirkte. Jedes der obigen Resultate ist das Mittel aus drei Versuchen, bei denen die übrigen Flüssigkeiten nur sehr unbedeutende Verschiedenheiten zeigten, der Aether aber gab so bedeutende Schwankungen in den Resultaten, daß ich keinen großen Werth darauf lege. Die Leichtigkeit, womit der Aether verdampft und siedet, erfordert die Anwendung größerer Mengen von ihm; allein da dann auch, zum Behufe des Vergleichs, alle übrigen Flüssigkeiten in größerer Menge hätten genommen werden müssen, so hielt ich es nicht für werth, die ganze Reihe noch einmal zu wiederholen.

Man wird bemerken, daß die Wirkungen bei den obigen Flüssigkeiten keineswegs in directer Beziehung zu deren specifischen Wärmen stehen; dieß bestätigte sich ferner als ich ein Gas mit einer Flüssigkeit verglich, nämlich Wasserstoff mit Wasser. Alle Umstände waren wie zuvor, die Röhre A mit Wasserstoffgas und die Röhre B mit Wasser gefüllt, beide eingetaucht in 3 Unzen Wasser. In fünf Minuten stieg das Thermometer von 60° F.

auf 73°,5 in Wasserstoffgas, und auf 72° in Wasser.

Dieser Versuch zeigt bündig die Unmöglichkeit, das betrachtete Phänomen durch specifische Wärme allein zu er-

klären; und wenn auch ohne Zweifel die spezifische Wärme einigen Einfluss auf die abkühlenden Wirkungen verschiedener Gase und Flüssigkeiten haben muss, so ist sie doch anscheinend von sehr geringer Bedeutung im Vergleich zur wahren physischen Ursache der Unterschiede, worin übrigens dieselbe auch bestehen möge.

Angenommen, wie es Faraday behauptet <sup>1)</sup>, die Gase besitzen ein schwaches Leitvermögen für die Voltasche Elektrizität, und vorausgesetzt, der Wasserstoff habe, wegen seiner grossen Analogie im chemischen Charakter mit den Metallen, ein stärkeres Leitvermögen als die übrigen Gase, so würde dies die eigenthümliche Wirkung desselben auf den glühenden Draht erklären, da dann ein Theil des Stroms, statt durch den Draht zu gehen, von dem umgebenden Gase fortgeführt würde. Um dies zu ermitteln, stellte ich folgende Versuche an.

I. In das geschlossene Ende einer gekrümmten Röhre Fig. 12. Taf. I. schmolz ich einen gebogenen Platindraht (*loop of platinum wire*) *AB* und zwei getrennte Platindrähte *C* und *D* hermetisch ein. Die Enden der letzteren waren einander so nahe wie möglich und ihr Zwischenraum war wieder dicht über dem Scheitel des gebogenen Drahts. Die Röhre war mit Wasserstoffgas gefüllt und der Draht *AB* verbunden mit einer Volta'schen Batterie von hinreichender Stärke, um ihn auf den höchsten Grad des Glühens zu versetzen, den er ohne Schmelzung ertragen konnte. Nun wurden *C* und *D* verbunden mit den Polen einer anderen Batterie, in deren Kreis zugleich ein empfindliches Galvanometer eingeschaltet worden war. Es konnte indess an der Galvanometernadel nicht die geringste Wirkung beobachtet werden, und eben so negativ war der Erfolg als die Röhre mit atmosphärischer Luft gefüllt ward.

II. Nun wurden parallele Stücke Platindrähte so vorgerichtet, dass sie einander möglichst nahe waren (Fig. 13. und jedes von ihnen durch eine Batterie für sich zum vol-

1) *Experiment. Research.* §§. 272, 441. u. 444.

len Glühen gebracht werden konnte. Umgeben von Atmosphären von atmosphärischer Luft oder von Wasserstoffgas, konnte mit einer Salpetersäure-Batterie von 10 Zellen bei vollem Glühen nicht die geringste Leitung quer durch den Zwischenraum beider Drähte entdeckt werden. Selbst als die Güte des Hrn. Gassiot mir erlaubte, diesen Versuch mit seiner Salpetersäure-Batterie von fünfhundert wohl isolirten Zellen zu wiederholen, und als die glühenden Drähte bis auf 0,02 Zoll einander genähert wurden, leitete die Luft nicht. Als sie einander noch mehr genähert wurden, kamen sie in Schlagweite, wurden augenblicklich geschmolzen und die Galvanometernadel, welche bis dahin vollkommen ruhig gewesen war, wurde rasch herumgeschleudert.

Hieraus halte ich mich zu dem Schlufs berechtigt, dafs wir keinen experimentellen Beweis dafür haben, dafs ein Stoff im Gaszustand die Volta'sche Elektricität leitet; wahrscheinlich leiten Gase auch die Franklin'sche Elektricität nicht, da die Versuche, welche *prima facie* zu diesem Schlusse führen, sich durch eine disruptive Entladung erklären lassen.

In Faraday's Versuch wurden zwei Drähte einander in einer Weingeistflamme genähert und der Zwischenraum in dieser Flamme erwies sich etwas leitend. Diese Leitung könnte entweder durch unverbrannte Kohlentheilchen in der Flamme oder durch die Flamme selbst bewirkt worden seyn, da nach Th. Andrews die Flamme, selbst die des reinen Wasserstoffgases, die Volta'sche Elektricität leitet <sup>1)</sup>).

Ich bemühte mich nun zu ermitteln, ob eine specifische inductive Wirkung des Wasserstoffgases einen Einflufs habe. Zu dem Ende wurden parallele Platindrähte und parallele Gewinde von Kupferdrähten in Atmosphären von Wasserstoff und von atmosphärischer Luft gebracht; einer dieser Paralleldrähte leitete den Strom und der andere war mit einem empfindlichen Galvanometer verbunden. Ich konnte

1) *Phil. Mag. Vol. IX. p. 176. (Ann. Bd. 43, S. 310.)*

indefß im Moment des Schließens und Oeffnens der Kette keinen Unterschied in der Ablenkung der Nadel entdecken, es mochten die Drähte in Wasserstoffgas oder atmosphärischer Luft befindlich seyn. Ebenso wenig konnte ich, als die Paralleldrähte mit ihren Atmosphären von umgebenden Gas in eine gegebene Menge Wasser getaucht wurden, irgend einen Unterschied in der entwickelten Wärme entdecken, der Strom mochte in den Drähten in gleicher oder entgegengesetzter Richtung gehen.

Mein nächster Gegenstand war zu ermitteln, ob beim gewöhnlichen Glühen, dieselbe scheinbare Vernichtung von Wärme im Wasserstoffgase stattfindet, wie beim Volta'schen Glühen. Zwei Eisencylinder *AB*, Fig. 14 Taf. I., jeder 390 Gran schwer, wurden an lange, wie die Figur zeigt, gebogene Eisendrähte befestigt. Die Cylinder wurden zusammen in einen Tiegel voll feinen Sandes gestellt und darin gleichmäÙig zur Weißgluth gebracht, dann aus dem Sande genommen und an die Oberfläche gleicher Menge Wasser in den GefäÙen *C* und *D* geführt; hier stülpte man zwei Röhren *e* und *f*, von denen die eine Wasserstoff und die andere atmosphärische Luft enthielt, über sie und tauchte nun das Ganze schnell unter Wasser, gehalten in der abgebildeten Stellung durch eine kleinere Vorrichtung, deren Beschreibung nicht nöthig seyn wird.

Die Temperatur des Wassers zu Anfang des Versuchs war 60° F. In 4 Minuten war das den Wasserstoff umgebende Wasser auf 94° gestiegen und blieb darauf stehen, während das die Luft einschließende nur 87° erreichte. In 10 Minuten war das den Wasserstoff umgebende Wasser auf 92°,5 gesunken, während das die Luft einhüllende sich auf 93° erhoben hatte, die höchste Temperatur, die es erreichte. Die respectiven Maxima waren also 94° und 93°. Da indefß das die Luft umgebende Wasser eine längere Zeit zur Erreichung seines Temperatur-Maximums gebrauchte und während deß eine höhere Temperatur als die äußere Atmosphäre gehabt hatte, so mußte es etwas von der erlangten Wärme verloren haben. Man kann daher

annehmen, daß die Maxima gleich waren und der Unterschied in der Wirkung beider Gase nur in der Zeit der Durchleitung der Wärme bestand. Bei einem zweiten Versuch waren die Resultate ähnlich; das Maximum betrug im Wasserstoff  $92^{\circ},5$  und in der Luft  $91^{\circ}$  1).

Leslie's und Davy's Versuche haben gelehrt, daß, beim gewöhnlichen Glühen, der Wasserstoff eine raschere Abkühlung bewirkt als die gewöhnliche Luft, und die obigen Versuche haben gezeigt, daß derselbe die ausgegebene Wärmemenge dabei weder verändert noch in eine andere Kraft verwandelt; mein nächster Zweck war nun zu ermitteln, ob diese Schnelligkeit der abkühlenden Wirkung des Wasserstoffs die beim Volta'schen Glühen beobachteten Erscheinungen erklären werde. Obwohl die beiden Klassen von Erscheinungen anscheinend sehr verschieden sind, so könnte es doch seyn, daß das erhöhte Leitungsvermögen, welches aus der raschen Kühlwirkung des Wasserstoffs entsteht und die Stromstärke vergrößert, in Gestalt von Elektrizität die Kraft fortführte, welche, wenn der Draht (wie beim stärkeren Glühen) mehr Widerstand darbietet, in Form von Wärme entwickelt wurde. Die Anwendung eines und desselben Mediums, ein Mal unter verhinderter und das andere Mal unter freier Circulation der erwärmten Ströme, schien einiges Licht werfen zu müssen auf das umgekehrte Verhalten des Leitungsvermögens zu der entwickelten Wärme. Es wurde daher der folgende Versuch angestellt.

In dem Apparat Fig. 11 blieb die Röhre *A* unverkorkt, so daß das Wasser freien Zugang hatte, während die Röhre *B* mit feinem Sand, getränkt mit Wasser, gefüllt und darauf an beiden Enden verkorkt wurde. Bei Durchleitung des Stroms ergab sich Folgendes. In dem die Röhre *A* enthaltenden Gefäße stieg das Thermometer in 5 Minuten von  $52^{\circ}$  auf  $60^{\circ}$  und in dem Gefäße der Röhre *B* gleichfalls

1) Bei dem Volta'schen Versuche wirkte Eisendraht ähnlich wie Platindraht.

von 52° auf 60°. Ebenso stieg das Thermometer in zweien 5 Minuten in jedem Gefäße auch von 60° auf 67°.

Ein anderer analoger Versuch war folgender. Ich brachte ein Gewinde von Platindraht in ein sehr enges Glasrohr von  $\frac{1}{6}$  Zoll Durchmesser, verschloß es an einem Ende hermetisch, zog es am anderen zu einer sehr feinen, nur eben den Platindraht durchlassenden Oeffnung aus und füllte es mit Wasser (eine kleine Oeffnung übrig zu lassen war nöthig, um das Bersten der Röhre bei Ausdehnung des erhitzten Wassers zu verhüten); in das andere Gefäß wurde ein ähnliches Gewinde von Platindraht, doch ohne irgend ein Glasrohr, gelegt. Nach Schließung der Kette stieg das Thermometer in 5 Minuten.

in dem Wasser ohne Röhre von 60° auf 87°

in dem Wasser mit der Röhre von 60 auf 86

Hier sprach der, freilich geringe Unterschied gegen das, was sich nach Theorie erwarten liefs; die genaue Gleichheit der vorhergehenden Resultate und die nahe Uebereinstimmung der letzten gab indess keinen genügenden Aufschluß über den in Rede stehenden Punkt, obwohl das negative Resultat eher gegen die Ansicht spräche, welche den Effect des Volta'schen Glühens dem des gewöhnlichen Glühens gleich stellte.

Als einen anderen Weg, das zuvor erwähnte Ziel zu erreichen, nämlich die umgekehrte Relation der Leitungsfähigkeit des Drahts zu der darin entwickelten Wärme, schritt ich zu folgendem Versuche. Ein Platindraht, einen Fufs lang und ein Achtzigstel eines Zolls im Durchmesser wurde durch eine Batterie von 10 Zellen in Luft zum Glühen gebracht und ein Voltameter mit in den Kreis eingeschaltet. Das vom Voltameter gelieferte Wasserstoffgas betrug einen Kubikzoll in 44 Sekunden. Die Hälfte des Drahts ward nun in Wasser von 60° getaucht. Hiedurch verstärkte sich die Intensität des Glühens der anderen Hälfte sehr ansehnlich. Das Voltameter aber lieferte nun einen Kubikzoll in 40 Sekunden. Zwei Drittel des Drahts

eingetaucht gaben 1 Kubikzoll in 37 Sekunden. Beim letzten Versuch erreichte die Hitze des nicht eingetauchten Drahtstücks fast den Schmelzpunkt des Platins. Aus diesem Resultat geht hervor, daß der vergrößerte Leitungswiderstand des glühenden Stücks nicht gleich ist dem erhöhten Leitungsvermögen der abgekühlten Parthien desselben Drahts.

Um zu sehen, in wiefern die abkühlende Wirkung auf den Draht etwa von der gröfseren oder geringeren Beweglichkeit der Theilchen des ihn umgebenden Mediums herühren möge, las ich die Aufsätze von Faraday <sup>1)</sup> und Graham <sup>2)</sup> nach. Nach den Versuchen des Ersteren scheint das Entweichen verschiedener Gase durch Haarröhrchen unter einem gewissen Druck, oder die Umdrehungsgeschwindigkeiten von Windfabnen (*vanes or floats*) in verschiedenen Gasen in umgekehrtem Verhältniß zur Dichtigkeit solcher Gase zu stehen. Bei Graham's Versuchen dagegen scheint das Entweichen der Gase durch Haarröhrchen keinem bestimmten Gesetze unterworfen zu seyn, wiewohl die Kohlenwasserstoffverbindungen mit gröfserer Leichtigkeit durchgingen als andere Gase.

Die abkühlenden Wirkungen der Gase stehen entschieden in keinem Verhältnisse zu den Dichtigkeiten derselben; denn die Kohlensäure einerseits und der Wasserstoff andererseits kühlen stärker ab als die atmosphärische Luft; und das ölbildende Gas, welches sich im specifischen Gewicht der Luft so sehr nähert und vom Wasserstoff so weit entfernt, steht in der abkühlenden Wirkung dem Wasserstoff näher und von der Luft weit ab.

Aus der Gesamtheit der in diesem Aufsatz beschriebenen Versuche können wir schliessen, daß die abkühlende Wirkung verschiedener Gase oder vielmehr der Unterschied in der abkühlenden Wirkung des Wasserstoffs und seiner Verbindungen von allen übrigen Gasen nicht herrührt von Verschiedenheiten in der specifischen Wärme,

1) *Quarterly Journ. of Science Vol. III. p. 354.*

2) *Philosoph. Transact. 1816 p. 573.*

im specifischen Gewicht und im Leitungsvermögen für Electricität, auch nicht, aus früher schon angegebenen Gründen <sup>1)</sup>, von der durch Leslie beobachteten Eigenthümlichkeit in Fortpflanzung des Schalls, und eben so wenig von jener Beweglichkeit, vermöge welcher ein Gas mit grösserer Leichtigkeit als ein anderes aus engen Oeffnungen entweicht, sondern wahrscheinlich von einer Beweglichkeit oder Vibrationsfähigkeit (*mobile or vibratory character*) der Theilchen, wodurch die Wärme rascher fortgeführt (*abstracted*) wird. Ich glaubte einst, daß die Wirkung mit der Verbrennlichkeit zusammenhänge, und dies einen Unterschied zwischen den elektro-negativen und elektropositiven oder neutralen Gase herstelle; allein die hier beschriebenen Versuche haben mich veranlaßt, diese Annahme aufzugeben.

Ich bin zu glauben geneigt, daß das Phänomen, obwohl influencirt von der Fluidität (*Fluency*) des Gases, doch hauptsächlich von einer Molecularwirkung an den Oberflächen des glühenden Körpers und des Gases herrührt. Wir wissen, daß bei den Wirkungen der strahlenden Wärme der physische Zustand der Oberfläche des ausstrahlenden oder absorbirenden Körpers einen höchst wichtigen Einfluß auf die relativen Geschwindigkeiten der Radiation oder Absorption ausübt; so ist Jedermann bekannt, daß schwarze und weiße Oberflächen in dieser Beziehung einen auffallenden Gegensatz bilden. Warum sollte nicht die an der strahlenden Substanz liegende Oberfläche des gasigen Mediums einen wechselseitigen Einfluß ausüben? Könnte nicht die Oberfläche des Wasserstoffs als Schwarz, die des Stickstoffs als Weiß auf den glühenden Draht wirken? Dies scheint mir um so mehr erwägungswerth als es ein Verbindungsglied bilden könnte zwischen den abkühlenden Wirkungen der verschiedenen Gase und den geheimnißvollen Wirkungen der Oberfläche bei katalytischen Verbindungen und Zersetzungen durch starre Körper wie

1) *Philosoph. Transact. O.* 1847.



Platin. Epipolische Wirkungen, bin ich überzeugt, werden allmählig eine viel wichtigere Stellung in der Physik einnehmen als sie bisher gethan.

Die Verschiedenheit der abkühlenden Wirkung des Wasserstoffs und derjenigen seiner Verbindungen, in denen er nicht durch ein kräftiges elektro-negatives Gas neutralisirt ist, von der aller übrigen Gase, ist vielleicht die auffallendste Eigenthümlichkeit der von mir beschriebenen Erscheinungen. Die Unterschiede zwischen allen übrigen Gasen unter sich sind ganz unbedeutend gegen die zwischen ihnen und den wasserstoffhaltigen. Ich habe früher einige Erscheinungen beobachtet, welche mir damals unerklärlich waren, die mir aber jetzt auf dieser physikalischen Eigenthümlichkeit zu beruhen scheinen. Wenn z. B. ein Strom von Sauerstoff in einer Atmosphäre von Kohlenwasserstoffgas angezündet wird, so ist die Flamme kleiner als wenn man umgekehrt verfährt. Der Volta'sche Bogen zwischen Metalldrähten ist auch viel kleiner in Wasserstoffgas als in Stickgas, obwohl beide Gase unfähig sind, sich mit den Drähten zu verbinden. In der That ist es kaum ausführbar, im Wasserstoffgas überhaupt einen Lichtbogen zu erhalten.

Davy hat in seinen Untersuchungen über die Flamme verschiedene Versuche beschrieben, die ähnlich zu erklären sind; allein wiewohl er die Resultate beschreibt, leitet er sie nirgends, so weit ich sehe, von einer specifischen Eigenthümlichkeit des Wasserstoffs ab.

Von dem in diesem Aufsatz untersuchten Phänomen veröffentlichte ich zuerst einen Abriss in Verbindung mit einigen Versuchen über die Anwendung des Volta'schen Glühens zur Beleuchtung der Gruben; es wäre nicht unmöglich, daß die jetzt beschriebenen Versuche einst eine wohlthätige Anwendung zur Lösung des Problems vom Sicherheitslicht in Gruben finden werden. Ein Licht, welches eben im Stande wäre, sich unter der abkühlenden Wirkung der gewöhnlichen atmosphärischen Luft zu halten, würde durch eine mit wasserstoffhaltigen Gasen gemischte Luft ausgelöscht werden.

Ich bin weit von der Behauptung, Mittel angegeben zu haben, die diese Bedingung erfüllen und doch ein kräftiges Licht liefern; ich habe es nur als einen Wink zur Beachtung hingeworfen, in der Meinung, daß es keinen Anwuchs unserer Kenntnisse giebt, der nicht zuletzt eine nützliche Anwendung fände.

Nachschrift. Seit ich diesen Aufsatz mittheilte, habe ich von Hrn. Dr. Andrews in Belfast einen erhalten, der schon 1840 in den *Proceedings of the Royal Irish Academy* veröffentlicht ist und ähnliche Versuche enthält, wie die, welche ich im Jahre 1845 bekannt machte. Meine Versuche sind in demselben Jahre angestellt wie die des Dr. Andrews, allein da ich deren Veröffentlichung verschob, so hat Dr. Andrews volles Recht auf die Priorität. Hätte ich seine Versuche früher gekannt, würde ich ihrer im ersten Theile dieses Aufsatzes erwähnt haben.

## VI. Ueber das Gleichgewicht von homogenen starren Körpern; von Hrn. W. Wertheim.

(*Ann. de chim. et de phys. Ser. III. T. XXIII. p. 52.*)

Die allgemeinen Gleichungen des Gleichgewichts und der Bewegung starrer elastischer Körper sind von Navier aufgestellt, in der Hypothese, daß die Molecule eines Körpers, nach einer sehr kleinen Aenderung seiner Gestalt, einander anziehen oder abstossen, proportional der Zu- oder Abnahme ihrer gegenseitigen Entfernung.

Durch andere Betrachtungen sind Poisson und die HH. Lamé und Clapeyron zu denselben Gleichungen wie Hr. Navier gelangt. Auch Hr. Cauchy hat die Aufgabe behandelt, ausgegangen von einer allgemeineren Fundamentalthypothese wie die von Navier. Nachdem er in einer ersten Abhandlung die starren Körper als continuir-

liche Massen betrachtet hat, nimmt er sie in einer zweiten als Systeme materieller Punkte, die von Anziehungs- oder Abstofsungskräften sollicitirt werden. Er zeigt dann, wie man die in beiden Fällen erhaltenen Formeln zusammenfallen lassen, und mit denen von Navier, die nur einen speciellen Fall darstellen, identisch machen kann. Allein um die allen diesen Rechnungen zum Grunde gelegten Fundamentalthypothesen annehmen zu können, müßten sämtliche daraus hervorgehenden Folgerungen und Gesetze zuvörderst durch die Erfahrung controlirt werden.

Eins dieser Gesetze scheint in der That durch einen von Poisson erwähnten Versuch des Hrn. Cagniard-Latour bestätigt zu werden <sup>1)</sup>. Diefs Gesetz kann so gefaßt werden:

Wenn ein Stab oder eine elastische Saite einem Zug unterworfen wird, welche nur eine sehr kleine Verlängerung bewirkt, so wächst das Volum, und dieser Anwuchs ist, auf die Volumseinheit, gleich der Hälfte der linearen Verlängerung auf die Längeneinheit.

Um dieses Gesetz zu prüfen, beobachtete Hr. Cagniard-Latour die Niveauveränderungen, die eine Wassersäule in einer Glasröhre erleidet, wenn ein an der Basis der Röhre befestigter Messingdraht einer Verlängerung unterworfen wird. Die Röhre war 2 Meter lang. Ehe man den Draht befestigte, tauchte man ihn bis zur Basis der Röhre ein und nahm das Niveau des Wassers; dann hob man den Draht um 6 Millm. vom Grunde auf und beobachtete die Niveauveränderung. Endlich befestigte man ihn und unterwarf ihn einem solchen Zug, dafs er sich um dieselbe Gröfse, 6 Millm., verlängerte. Dieser Versuch bestätigte nun das angeführte Gesetz.

Diefs Verfahren wäre hinreichend genau, wenn es sich nur darum handelte, nachzuweisen, ob wirklich eine Volumsveränderung stattgefunden habe; aber es scheint nicht genügend zu einer genauen Messung derselben.

1) *Ann. de chim. et de phys. Sér. II. T. XXXVI. p. 385. (Ann. Bd. XII. S. 516.)*

In der That, da die Röhre einen größeren Durchmesser als der Draht besitzt, so werden die kleinen Volumsveränderungen des letzteren durch Niveauveränderungen gemessen, die noch kleiner sind. Beim Heben des Drahts, zieht man eine Wasserschicht fort, die das Niveau senken muß und dennoch nicht in Rechnung gezogen worden ist. Der an der Basis der Röhre befestigte Draht kann nicht ganz gerade gewesen seyn und sein unteres Ende kann sich in einer gewissen Höhe über der Basis befunden haben, ohne dafs nothwendig eine dieser Höhe gleiche Drahtlänge aus dem Wasser gezogen wurde.

Endlich ist es unmöglich, einen Messingdraht um 3 Millm. auf das Meter zu verlängern, ohne ihm ziemlich beträchtliche bleibende Verlängerungen einzuprägen, während das Gesetz nur für rein elastische Verlängerungen und Verkürzungen gilt.

In jüngster Zeit hat Hr. Regnault <sup>1)</sup> bei seinen Untersuchungen über die Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeiten, die kubische Zusammendrückbarkeit der von ihm angewandten Gefäße von verschiedener Gestalt und Materie bestimmt, und daraus durch Anwendung der Formeln des Hrn. Lamé die Elasticitäts-Coëfficienten der Materie dieser Gefäße hergeleitet. Die dadurch bestimmten Coëfficienten fielen sämmtlich größer aus als die, welche ich durch Verlängerung von Drähten und Stäben desselben Materials erhalten hatte.

Hr. Regnault hat nicht allein diese Verschiedenheit, so wie die Unsicherheit, die überhaupt noch in diesem ganzen Theil der Elasticitätstheorie herrscht, hervorgehoben, sondern auch eine genaue Methode angegeben, um die Volumsveränderungen starrer Körper und das Verhältniß dieser Volumsverhältnisse zu den entsprechenden Verlängerungen oder Compressionen zu bestimmen. Hr. Regnault hat mich aufgefordert, mich speciell mit dieser Aufgabe zu befassen.

Ehe ich diese Methode anwandte, wollte ich einen vor-

1) *Mém. de l'acad. des Sciences T. XXI. p. 429.*

läufigen Versuch anstellen nach einer zwar weniger genauen aber directeren Methode.

Zu dem Ende bediente ich mich quadratischer Kautschukstäbe von so grossem Querschnitt, dafs man dessen Seite mit dem Dicken-Zirkel messen konnte. Das Kautschuk erleidet nur sehr unbedeutende bleibende Verlängerungen, und man kann sie in Rechnung ziehen, wenn man die Dimensionen der Stäbe erstlich bei der stärksten Spannung misst und dann auf immer schwächere und schwächere Spannungen zurückgeht. Die successiven Contractionen geschehen nur sehr langsam und gewöhnlich kommt der Stab erst nach 24 Stunden merklich auf seine ursprüngliche Länge zurück. Um so viel wie möglich eine gleichmäfsige Verlängerung in der ganzen Länge des Stabes zu erhalten, darf man die Enden desselben nicht einklemmen. Sie wurden daher in zwei Eisenstücke eingelassen und eingekittet, die zur Bewirkung des Zuges mit Ringen versehen waren; man erwärmte die Theile, welche der Verlängerung zu widerstreben suchten, gelinde, und begann die Messungen erst von einem Paar Visirpunkten aus, die von den beiden Enden eine gewisse Entfernung besaßen. Die schwachen Verlängerungen durften nur durch Gewichte bewerkstelligt werden, weil das Kautschuk schon unter wenig bedeutenden Lasten zu fädeln beginnt. Man übte also nun einen horizontalen Zug aus und befestigte die Ringe in den verschiedenen Gleichgewichtslagen, um Zeit zu den Messungen zu haben. Die Messungen wurden mit einem Dicken-Zirkel gemacht, der Zehntel eines Millimeters angab.

Seyen nun  $L$  und  $c$  der Abstand der Visirpunkte und die Querseite des Stabes vor der Anlegung der Kräfte

$L'$  und  $c'$  dieselben Gröfsen nach der Verlängerung.

$\delta$  die Linear-Verlängerung auf die Längen-Einheit.

$\beta$  die Verkürzung der Querseite auf die Längen-Einheit.

so hat man

$$L' = L(1 + \delta); \quad c' = c(1 - \beta).$$

Nach Poisson mufs nun seyn

$$\beta =$$

$$\beta = \frac{1}{4} \delta$$

vorausgesetzt, daß  $\delta$  und  $\beta$  sehr kleine Größen seyen.

Die in der folgenden Tafel enthaltenen Werthe von  $c$  und  $c'$  sind Mittel aus einer sehr großen Zahl von Messungen, gemacht an zwei Seiten eines jeden Querschnitts und an verschiedenen Punkten der Länge.

Tafel I. — Stab I, Verticaler Zug,

L.	c.	L'.	c'.	$\delta$ .	$\frac{\delta}{4}$	$\beta$ .	$\frac{\delta}{3}$
mm	mm	mm	mm				
36775	48,60	269,35	48,46	0,004351	0,001088	0,002881	0,001450
-	-	372,32	48,20	0,012427	0,003107	0,008230	0,004142
-	-	375,58	48,23	0,021292	0,005323	0,007613	0,007097
-	-	376,60	48,19	0,024066	0,006016	0,008436	0,008022
-	-	381,04	47,92	0,036139	0,009035	0,013992	0,012046
-	-	383,42	48,04	0,042610	0,010652	0,011523	0,014203
-	-	386,57	47,76	0,051176	0,012794	0,017284	0,017059
-	-	392,37	47,56	0,066947	0,016737	0,021399	0,022316

Tafel II. — Stab I, Horizontaler Zug.

L.	c.	L'.	c'.	$\delta$ .	$\frac{\delta}{4}$	$\beta$ .	$\frac{\delta}{3}$
335	47,20	370	44,98	0,1045	0,0261	0,0470	0,0348
-	-	450	41,05	0,3433	0,0858	0,1303	0,1144
-	-	580	36,15	0,7314	0,1828	0,2341	0,2438
-	-	815	30,60	1,4328	0,3582	0,3517	0,4776
-	-	1000	27,90	1,9851	0,4963	0,4089	0,6617
-	-	1125	26,25	2,3582	0,5895	0,4237	0,7861

Tafel III. — Stab II, Horizontaler Zug. <sup>1)</sup>

L.	c.	L'.	c'.	$\delta$ .	$\frac{\delta}{4}$	$\beta$ .	$\frac{\delta}{3}$
300	9,45	350	8,89	0,1667	0,0417	0,0593	0,0556
325	9,28	400	8,32	0,2308	0,0577	0,1034	0,0769
350	8,93	450	7,98	0,2857	0,0714	0,1064	0,0952
315	9,35	500	7,58	0,5873	0,1468	0,1893	0,1958
315	9,35	550	7,21	0,7460	0,1865	0,2289	0,2487
350	8,94	600	6,96	0,7143	0,1786	0,2215	0,2381
350	8,94	650	6,61	0,8571	0,2143	0,2606	0,2857
305	9,46	800	5,97	1,6230	0,4057	0,3689	0,5410
305	9,46	850	5,71	1,7869	0,4467	0,3964	0,5956
305	9,46	900	5,59	1,9509	0,4877	0,4091	0,6503
305	9,46	1000	5,16	2,2787	0,5697	0,4545	0,7596
357	8,45	1100	4,91	2,0812	0,5203	0,4189	0,6937

1) Bei den beiden ersten Versuchen waren die Gestaltveränderungen offenbar zu klein, um mit hinreichender Genauigkeit gemessen werden zu können.

Diese Versuche stehen ganz im Widerspruch mit dem erwähnten Gesetz. Die transversale Contraction der Seite des Querschnitts ist bei weitem nicht gleich dem Viertel der Verlängerung, sondern nähert sich mehr dem Drittel derselben, dessen Werthe in der letzten Spalte angegeben sind.

So lange die Verlängerungen nicht sehr bedeutend sind, findet man nahezu  $\beta = \frac{1}{3}\delta$ ; die Unterschiede zwischen den Zahlen der siebenten und achten Spalte sind klein in Bezug auf den Grad von Genauigkeit, den die Versuche dieser Gattung ertragen. Allein diese Uebereinstimmung hört auf, so wie sich  $\delta$  der Einheit nähert; von diesem Punkte an wächst  $\beta$  in einem viel kleineren Verhältniß als  $\frac{1}{3}\delta$  und selbst als  $\frac{1}{4}\delta$ .

Bekanntlich hört auch für die Gase die Richtigkeit des Mariotte'schen Gesetzes auf, sobald man sie sehr starken Compressionen unterwirft. Ich werde in einer andern Abhandlung auf diese Analogie zurückkommen und mich für jetzt nur darauf beschränken, die sehr kleinen Volumsänderungen zu betrachten, welche die Mathematiker dem Calcul unterworfen haben und man bei allen starren Körpern beobachten kann.

Obgleich es nicht erlaubt ist, die an einer Substanz organischer Herkunft, wie das Kautschuk, erhaltenen Resultate zu verallgemeinern und auf alle elastischen Körper auszudehnen, so ist mir doch der eben nachgewiesene Unterschied zwischen der Erfahrung und der allgemein angenommenen Theorie wichtig genug erschienen, um ihn noch durch genauere Versuche zu prüfen.

Die von Hrn. Regnault vorgeschlagene Methode besteht in der Anwendung hohler Cylinder, die man der Länge nach einem Zuge aussetzt. Man mißt zugleich die lineare Verlängerung und die Aenderung des inneren Volums. Die letztere wird mit vieler Genauigkeit durch die Senkung einer Säule Flüssigkeit in einem Haarröhrchen gegeben, welches mit der Höhlung des Cylinders communicirt. Da der innere Querschnitt dieses letzteren sehr groß

ist, so bewirkt die geringste Volumsveränderung eine große Aenderung im Stande der Flüssigkeit.

Ich untersuchte zuvörderst drei aus einem selben Stücke Messing gezogene Röhren von 1 Meter Länge, die alle einen innern Durchmesser von 5 Millimeter hatten und dabei eine Wanddicke von respective 1, 2 und 3 Millimetern.

Jede Röhre *a*, Fig. 15. Taf. I., war an ihren beiden Enden in zwei weit dickere Stücke *b*, *b'* desselben Messings eingeschraubt und festgelöthet. Das untere Stück *b'* war versehen mit einem großen Eisenring, an welchen Lasten gehängt werden konnten. Das obere Stück *b* besaß einen vorspringenden Rand *e* und war durch eine Scheibe mit dem Stück *d* verbunden. Ein zwischen gelegtes Leder *c* diente zur hermetischen Verschließung dieser Fuge und das Haarröhrchen ward in das Stück *d* eingekittet.

Der Versuch geschieht auf folgende Weise. Man füllt das Rohr mit wohl von Luft gereinigtem Wasser und schraubt das Haarröhrchen darauf. Man erhitzt nochmals, um die letzten Luftblasen zu entfernen, die in der Fuge zurückgeblieben seyn könnten, und taucht nun das Ende dieses Röhrchens in ein mit Wasser gefülltes Gefäß, so daß das Niveau desselben nach der Erkaltung eine gewisse Höhe in dem Haarröhrchen einnimmt. Darauf hängt man das Stück *b* an einen soliden Schraubstock, welcher das Ganze umfaßt und wobei der Rand *e* das Herabgleiten verhindert, selbst unter der Wirkung starker Belastungen.

Ich habe alsdann mit fünf Krystallglas-Röhren aus der Fabrik von Choisy-de-Roi, von verschiedenen Dimensionen, operirt.

Hiebei mußte man die eben beschriebene Aufhängung etwas verändern, um zu vermeiden, daß nicht bei Auflegung der Last diese Röhren etwas aus der Verticale wichen und transversal zerbrächen.

Die zum Versuch genommene Röhre *a* Fig. 16. Taf. I. ist an beiden Enden *b* und *b'* festgekittet.

Das obere Stück *b* ist umgeben von einem aufgeschnittenen Ring *g*, auf welchem es auch mittelst seines vor-



springenden Randes  $e$  ruht. Dieser Ring wird getragen von einem starken Eisenbügel, bestehend aus zwei lothrechten Stäben  $h$  und  $h'$  und einem waagrechten  $i$ , der durch zwei Mütter  $l$ ,  $l'$  an die ersteren befestigt ist. Dieses horizontale Stück rollt seiner ganzen Länge nach frei auf dem großen Support  $m$  mittelst zweier entsprechender Einschnitte, die sich an der Unterseite des ersteren und an der Oberseite des zweiten befinden.

Das Haarröhrchen  $f$  ist zwei Mal rechtwinklich gebogen, so daß sein lothrechter Theil sich vor dem Support  $m$  befindet.

Nachdem die Glas- oder Metallröhren so vorgerichtet und aufgehängt sind, zieht man dicht bei den Stücken  $b$  und  $b'$  zwei zarte Visirlinien, legt eine gewisse Last auf, mißt die Lage dieser beiden Linien und des Wasserstandes im Haarröhrchen, nimmt darauf die Last ab, und mißt abermals die Lage dieser drei Elemente. Nun vergrößert man die Last und verfährt ebenso. Der Wasserstand wird mit dem Kathetometer gemessen und mit Sorgfalt eine vierte Visirlinie an der Basis des Haarröhrchens genommen. Die Beobachtung dieser letzten Linie giebt die Verschiebung, welche der ganze Apparat in Folge einer leichten Biegung des Supports  $m$  oder einer Verlängerung der lothrechten Arme  $h$ ,  $h'$  erleidet.

Diese Berichtigung, welche niemals einige Zehntel-Millimeter übersteigt, ist schon in den Werthen der Niveau-Veränderungen begriffen, die in den Tafeln VII. und VIII. enthalten sind. Die angewandten Lasten waren immer so klein, daß sie während der kurzen Dauer des Versuchs keine meßbare bleibende Verlängerung bewirken konnten, und da die gegenseitigen Abstände der beiden Visirlinien zuvor gemessen wurden, so genügte es, um die Verlängerung oder Verkürzung der Röhre zu finden, daß man die Verschiebung dieser beiden Linien maß. Diese Verschiebungen wurden gemessen mittelst zwei, von Hrn. Bréguet angefertigte Fernröhre. Dieselben, befestigt in verlangter Höhe an einer senkrechten Säule, folgten den Bewegungen

der Visirlinien mittelst zweier Mikrometerschrauben mit graduirtem Kopf, welche Tausendstel eines Millimeters angeben. Man findet also die Verlängerungen oder die Veränderungen im Abstände der beiden Visirlinien, indem man die Verschiebung der oberen Linie von der der unteren abzieht.

Die Hauptschwierigkeit bei diesen Versuchen entspringt aus Temperatur-Veränderungen; denn diese hermetisch verschlossenen Apparate stellen wahrhafte Thermometer dar, und jede Temperaturveränderung ist eine Fehlerquelle beim Messen der Volumsveränderungen.

Freilich ist die Masse des Apparats zu beträchtlich als dafs die Temperaturveränderungen, welche während der kurzen Dauer des Versuchs etwa stattfinden, einen merklichen Einflufs haben könnten; allein dafür haben diese Thermometer einen gleichsam täglichen Gang, einen steigenden bis zu einer gewissen Tagesstunde und darauf einen fallenden. Dieser regelmäfsige Gang influencirt die Resultate in merklicher Weise, indem er in der ersten Periode die Senkungen verringert und alle Erhöhungen des Niveaus um dieselbe Gröfse vermehrt; in der zweiten Periode wirkt dieser Einflufs umgekehrt. Dadurch ist es leicht, diese Fehlerquelle zu eliminiren, indem man den Verlängerungs- und den Verkürzungsversuch durch Auflegen und Abnehmen der Last immer und zwar rasch hintereinander wiederholt.

Da einer der beiden Werthe stets um dieselbe Gröfse zu grofs ist als der andere zu klein, so giebt das Mittel aus ihnen den berichtigten Werth der Niveau-Veränderung und man wird aus den folgenden Tafeln ersehen, dafs diese Mittel fast zusammenfallen, ungeachtet die rohen Beobachtungen beträchtliche Unterschiede unter einander zeigen.

Die äufsern Durchmesser der Messing- und Glasröhren wurden an verschiedenen Punkten der Länge mittelst des *Sphärometers* gemessen; ihre inneren Capacitäten wurden direct bestimmt, indem man sie leer und voll Wasser wägte; eben so bestimmte man die der drei angewandten Haar-

röhrchen durch Wägung des eine gegebene Länge füllenden Quecksilbers. Zu dem Ende hatte man drei Haarröhrchen von möglichst gleichem Kaliber ausgesucht. Das specifische Gewicht des angewandten Quecksilbers betrug 13,498 bei 25° C, das des Wassers wurde aus seiner Temperatur berechnet.

Diese Messungen und Wägungen ergaben folgende Resultate:

Tafel IV. — Kalibrirung der Haarröhrchen.

No. der Röhre.	Quecksilbersäule.			Innerer Durchmesser.	Innerer Querschnitt.
	Länge.	Gewicht.	Temperatur.		
	m	grm		mm	cmm
1	1,197	2,302	25° C	0,42592	0,14248
2	0,697	1,356	25°	0,42840	0,14413
3	1,017	2,510	25	0,48348	0,18358

Tafel V. — Außere Durchmesser der Messing- und Glasröhren an verschiedenen Stellen ihrer Länge.

No. der Röhre.		1.	2.	3.	4.	5.	Mittel. mm
Messing	I.	7,454	7,352	7,368			7,391
	II.	9,098	9,154	9,112			9,121
	III.	11,182	11,232	11,198			11,204
Krystallglas	I.	10,168	10,082	10,134	10,072	10,056	10,1024
	II.	9,486	9,518	9,864	9,878	9,905	9,7302
	III.	8,440	8,371	8,244	8,220	8,116	8,2782
	IV.	7,311	7,391	7,424	7,472	7,436	7,4069
	V.	7,984	8,005	7,956	8,000	8,162	8,0214

Tafel VI. — Kalibrirung der Messing- und Glasröhren.

	No. der Röhre.	Wassersäule.			Innerer		Wand- dicke.	Quer- schnitt der Wand.
		Länge.	Gew.	Temp.	Durchm.	Quer- schnitt.		
		mm	gram.		mm	cmm	mm	cmm
Messing.	I.	890,00	17,027	25°	4,9420	19,182	1,2245	23,722
	II.	944,90	18,181	25	4,9562	19,292	2,0824	46,046
	III.	957,25	18,248	25	4,9332	19,113	3,1354	79,476
Krystall- glas.	I.	916,00	44,776	22	7,8968	48,978	1,1028	31,180
	II.	927,00	37,438	24	7,1794	40,482	1,2754	33,873
	III.	13,00	29,785	25	6,4535	32,710	0,9123	21,111
	IV.	925,00	14,476	18	4,4664	15,668	1,4702	27,423
	V.	928,00	11,148	20	3,9140	12,032	2,0537	38,497

Tafel VII. — Versuche mit den Messingröhren. Messingröhre No. I; Haarröhrchen No. 1. Abstand der Visirlinien 899<sup>mm</sup>,50.

Belast. pro Quadr. Millm. d. Quersch.	Ver- länger. gemess.	Niveau-Veränder.		Mittel f. jede Last.		Mittel für eine Last v. 1 Kilogramm. auf d. □ Millm.	
		beobacht.	bericht. wegen Temp.	Verläng.	Niveau- Verän- derung.	Verläng.	Niveau- veränder.
Kilogramm.	mm	mm					
2,15	{ 0,170 0,180	{ 8,76 6,76	7,76	0,175	7,76	0,08140	3,609
4,30	{ 0,350 0,380	{ 15,19 16,29	15,74	0,365	15,74	0,08488	3,660
5,91	{	21,20	21,27	.	20,60	.	3,486
		21,35					
		20,02	20,19				
		20,36					
		19,83	20,33				
7,00	{ 0,600 0,570	25,78	26,53	0,585	26,53	0,08359	3,790
		27,28					
7,52	{	26,98	27,20	.	27,36	.	3,638
		27,43					
		27,77	27,52				
		27,27					
8,60	{ 0,690 0,680 0,650 0,700 0,730 0,700	28,04	28,29	0,692	29,29	0,08047	3,406
		28,54					
		30,04	30,29				
		30,54					
10,75	{ 0,920 0,900 0,940	38,30	38,80	0,920	38,80	0,08558	3,609
		39,30					
		38,80	38,80				
		38,80					
12,89	{ 1,080 1,121 1,080 1,088	45,92	47,95	1,092	48,04	0,08472	3,727
		49,98					
		44,92	48,22				
		51,53					
		46,82	47,95				
15,05	{ 1,310 1,327	55,95	55,93	1,318	55,93	0,08757	3,716
		55,92					
17,19	{ 1,435 1,505	65,21	64,71	1,470	64,71	0,08551	3,764
		64,21					
19,34	{ 1,636 1,669 1,665	71,83	72,03	1,653	72,03	0,08547	3,724
		72,24					

Tafel VII. (Fortstzg.) — Versuche mit den Messing-  
röhren; Messingröhre No. II; Haarröhrchen No. 2.  
Abstand der Visirlinien 897<sup>mm</sup>,75.

Belast. pro Quadr. Millm. d. Quersch.	Ver- länger. gemess.	Niveau-Veränder.		Mittel f. jede Last.		Mittel für eine Last v. 1 Kilogramm. auf d. □ Millm.					
		beobacht.	bericht. wegen Temp.	Verlänger.	Niveau. Verän- derung.	Verläng.	Niveau- verändr.				
Kilogramm.	mm	mm									
2,00	0,174	7,72	} 8,18	0,1746	7,95	0,08750	3,975				
	0,165	8,65									
	0,163	7,42	} 7,77								
	0,196	8,13									
	0,175	7,54	} 7,90								
	8,26										
3,00	0,298	10,41	} 11,13	0,2927	11,47	0,09757	3,823				
	0,288	11,86									
	0,292	11,45	} 11,81								
		12,18									
	4,00	0,388	14,83					} 14,87	0,3825	14,93	0,09562
0,365		14,92									
0,387		15,24	} 15,33								
0,390		15,38									
		14,64	} 14,60								
	14,55										
5,00	0,488	19,98	} 19,11	0,4877	19,08	0,09754	3,816				
	0,498	18,24									
	0,483	18,51	} 18,95								
	0,482	19,39									
		18,68	} 19,17								
	19,66										
6,00	0,596	21,17	} 21,86	0,5235	22,58	0,08725	3,763				
	0,556	22,56									
	0,505	22,68	} 22,62								
	0,545	22,57									
	0,465	21,00	} 22,27								
	0,474	23,55									
		22,39	} 22,91								
		23,44									
		23,16	} 23,26								
	23,36										

Tafel VII. (Fortstzg.) — Versuche mit den Messing-  
röhren; Messingröhre No. II; Haarröhrchen No. 2.  
Abstand der Visirlinien 897<sup>mm</sup>,75.

7,00	{	0,642	25,20	} 26,00	0,6432	26,25	0,09189	3,750
		0,649	26,80					
		0,598	25,40	} 26,18				
		0,666	26,97					
		0,661	25,89	} 26,04				
			26,19					
			27,06	} 26,77				
		26,48						

Belast. pro Quadr. Millm. d. Quersch.	Ver- länger. gemess.	Niveau-Veränder.		Mittel f. jede Last.		Mittel für eine Last v. 1 Kilogramm auf d. <input type="checkbox"/> Millm.	
		beobacht.	bericht. wegen Temp.	Verlänger.	Niveau- Verän- derung.	Verläng.	Niveau- verändr.
Kilogramm.	mm	mm					
8,00	0,722	29,55	} 30,09	0,7473	30,04	0,09341	3,755
	0,786	30,63					
	0,661	27,90	} 29,70				
	0,785	31,50					
	0,794	30,04	} 30,57				
	0,719	31,11					
	0,674	28,80	} 29,81				
	0,784	30,82					
	0,795		}				
	0,753						
9,00	0,835	33,28	} 34,08	0,8084	34,09	0,08982	3,787
	0,763	34,88					
	0,847	32,65	} 33,83				
	0,848	35,02					
	0,749	33,53	} 34,35				
		35,18					
10,00	0,896	35,88	} 37,37	0,8869	37,61	0,08869	3,761
	0,894	38,86					
	0,910	36,91	} 37,84				
	0,833	38,77					
	0,949	36,69	} 37,51				
	0,872	38,33					
	0,866	36,82	} 37,51				
	0,883	38,21					
	0,884	37,41	} 37,83				
	0,882	38,22					

Tafel VII. (Fortstz.) — Versuche mit den Messing-  
röhren; Messingröhre No. III; Haarröhrchen No. 3.

Abstand der Visirlinien 899<sup>mm</sup>,58.

2,00	{	0,205	5,47	}	6,44	0,179	6,135	0,08950	3,068
		0,204	7,42						
		0,159	5,34	}	5,51				
		0,151	5,67						
		0,175	6,51	}	6,71				
			6,91						
3,00	{	0,284	8,09	}	9,15	0,281	8,982	0,09370	2,994
		0,302	10,21						
		0,250	8,93	}	9,15				
		0,302	9,38						
		0,302	8,51	}	8,75				
			0,283						
0,220	8,99	}	8,88						
	0,304			8,77					

Belast. pro Quadr. Millm. d. Quersch.	Ver- länger. gemess.	Niveau-Veränder.		Mittel f. jede Last.		Mittel für eine Last v. 1 Kilogrm auf d. □ Millm.	
		beobacht.	bericht. wegen Temp.	Verlänger.	Niveau- Verän- derung.	Verläng.	Niveau- verändr.
Kilogrm.	mm	mm					
4,00	0,337	11,68	} 12,02	0,361	12,337	0,09025	3,084
	0,394	12,37					
	0,367	11,22	} 12,62				
	0,382	14,02					
	0,326	11,55	} 12,39				
		13,23					
	11,99	} 12,32					
	12,66						
5,00	0,467	14,54	} 14,84	0,472	15,012	0,09440	3,002
	0,507	15,14					
	0,488	14,50	} 15,13				
	0,502	15,76					
	0,463	14,18	} 14,99				
	0,509	15,79					
	0,442	14,54	} 15,09				
	0,400	15,64					
6,00	0,575	17,49	} 19,13	0,562	18,760	0,09366	3,127
	0,581	20,77					
	0,559	17,28	} 18,13				
	0,552	18,98					
	0,573	18,85	} 19,02				
	0,535	19,19					

Tafel VIII. — Versuche mit Glasröhren; Glasröhre No. I.  
Haarröhrchen No. 3. Abstand der Visirlinien 844 Millm.

0,642	0,125	11,36	}	12,42	0,1407	13,097	0,21916	20,400
	0,143	13,48						
	0,163	11,96	}	12,61				
	0,133	13,26						
	0,151	11,19	}	12,37				
	0,138	13,56						
	0,169	13,74	}	13,89				
	0,151	14,04						
	0,129	13,49	}	14,09				
	0,127	14,70						
	0,119	12,63	}	13,24				
	0,140	13,85						
	0,149	12,19	}	12,76				
	0,133	13,34						
		13,11	}	14,03				
		14,96						
		12,06	}	12,46				
		12,86						

Belast. pro Quadr. Millm. d. Quersch.	Ver- länger. gemess.	Niveau-Veränder.		Mittel f. jede Last.		Mittel für eine Last v. 1 Kilogrm. auf d. □ Millm.					
		beobacht.	bericht. wegen Temp.	Verlänger.	Niveau- Veränderung.	Verläng.	Niveau- verändr.				
Kilogrm.	mm	mm									
1,106	0,237	24,08	{ 23,18	0,2348	23,386	0,21230	21,145				
	0,237	22,28									
	0,221	23,06	{ 23,04								
	0,254	23,02									
	0,226	24,02	{ 24,24								
	0,258	24,46									
	0,226	24,32	{ 22,63								
	0,219	20,94									
		20,38	{ 23,84								
		27,30									
1,427	0,312	32,41	{ 31,10	0,3275	31,030	0,22950	21,745				
	0,319	29,79									
	0,344	29,34	{ 30,71								
	0,335	32,08									
		29,21	{ 31,28								
		33,36									

Tafel VIII. (Fortstzg.) Versuche mit Glasröhren; Glas-  
röhre No. II; Haarröhrchen No. 1. Abstand der  
Visirlinien 865 Millm.

0,590	{ 0,120 0,110 0,126 }	. .	. .	0,1187	0,20104
-------	-----------------------------	-----	-----	--------	---------

durch Zufall zerbrochen.

Glasröhre No. III; Haarröhrchen No. 1. Abstand der  
Visirlinien 865 Millm.

0,474	0,126	6,81	0,1194	6,817	0,25190	14,392	
	0,119	6,41					6,61
	0,140	7,04					6,67
	0,118	6,31					
	0,119	6,40					6,40
	0,107	6,41					
	0,125	8,11					7,14
	0,105	6,18					
	0,138	9,65					7,34
	0,097	5,03					
		9,09					6,75
		4,41					
	8,59	6,81					
	5,03						



**Tafel VIII. (Fortstz.) Versuche mit Glasröhren; Glasröhre No. III; Haarröhrchen No. 1. Abstand der Visirlinien 865 Millm.**

Belast. pro Quadr. Millm. d Quersch.	Ver- länger. gemess.	Niveau-Veränder.		Mittel f. jede Last.		Mittel für eine Last v. 1 Kilogrm. auf d. □ Millm.	
		beobacht.	bericht. wegen Temp.	Verlänger.	Niveau- Veränderung.	Verläng.	Niveau- verändr.
Kilogrm.	mm	mm					
0,947	0,255	14,90	16,82	0,2330	16,102	0,24604	16,997
	0,249	18,74					
	0,256	15,69	15,29				
	0,222	14,89					
	0,214	18,74	17,17				
	0,235	15,61					
	0,200	17,59	15,61				
		13,63					
		14,61	15,29				
		15,97					
		16,46	16,43				
		16,41					

**Glasröhre No. IV; Haarröhrchen No. 1. Abstand der Visirlinien 864 Millm.**

0,729	0,130	6,58	6,58	0,1460	5,830	0,20028	8,000
	0,166	6,58					
	0,159	6,65	5,46				
	0,161	4,28					
	0,141	4,96	5,44				
	0,135	5,92					
	0,152	7,25	5,87				
	0,139	4,50					
	0,131	6,94	5,83				
		4,72					
		4,38	5,90				
		7,42					
		5,04	5,73				
		6,42					
1,182	0,226	9,78	8,95	0,2257	9,551	0,19095	8,080
	0,228	8,12					
	0,215	10,73	9,30				
	0,223	7,87					
	0,235	13,43	9,83				
	0,225	6,23					
	0,228	11,39	8,77				
		6,15					
		12,88	9,37				
		5,87					
		10,07	10,18				
		10,29					
		9,43	9,45				
		9,47					
		12,99	10,56				
		8,13					

Tafel VIII. (Fortstz.) — Versuche mit Glasröhren; Glasröhre No. V; Haarröhrchen No. 1. Abstand der Visirlinien 869 Millm.

Belast. pro Quadr. Millm. d. Quersch.	Ver- länger. gemess.	Niveau-Veränder.		Mittel f. jede Last.		Mittel für eine Last v. 1 Kilogrm. auf d. □ Millm.	
		beobacht.	bericht. wegen Temp.	Verlänger.	Niveau- Verän- derung.	Verläng.	Niveau- verändr.
Kilogrm.	mm	mm					
0,250	0,136	3,32	2,36	0,1055	2,730	0,20307	5,2548
	0,077	1,40					
	0,129	2,24	2,54				
	0,090	2,84					
	0,119	1,07	3,12				
	0,132	5,18					
	0,090	4,06	2,88				
	0,099	1,70					
	0,096	3,47	3,04				
	0,105	2,62					
	0,084	2,14	2,41				
	0,116	2,68					
	0,099	4,05	3,10				
		2,16					
		2,18	2,39				
		2,60					
0,842	0,146	7,51	5,23	0,1620	4,825	0,19248	5,7330
	0,178	2,95					
	0,151	3,56	5,12				
	0,138	6,68					
	0,201	3,57	4,13				
	0,158	4,69					
		3,35	4,82				
		6,29					

Diese Versuche zeigen, daß die Volumsveränderungen so gut wie die Verlängerungen, proportional den Belastungen sind.

Man mußte nun die für jede Röhre erhaltenen Verlängerungen und Niveauveränderungen zuvörderst auf die Einheit der Belastung zurückführen. Um dies mit Genauigkeit zu thun, mußten wir aus den in den beiden letzten Spalten enthaltenen Mitteln die Mittel nehmen. Denn, wenn die Fehlerquellen constant bleiben, so werden die den stärkeren Belastungen entsprechenden Messungen relativ weniger von diesen Fehlern afficirt seyn, als die, welche zu schwächeren Belastungen gehören. Man fand

also das allgemeine Mittel, indem man für jede Röhre die Summe der Verlängerungen und die Summe der Niveau-Veränderungen dividirte, durch die Summe der angewandten Belastungen. Es sind diese beiden Quotienten, die wir mit  $\Delta L$  und  $\omega$  bezeichnen.

Seyen also:  $D$  = Dichtigkeit der Substanz der Röhre;  $v$ , = Schallgeschwindigkeit in dieser Substanz;  $n$ , = Anzahl der doppelten Längsschwingungen in der Sekunde;  $q$  = Elasticitätscoefficient;  $L_1$  = gesammte Länge der Röhre;  $L$  = Abstand der Visirlinien bei unbelasteter Röhre;  $\Delta L$  = Verlängerung des Röhrenstücks zwischen den zwei durch die Visirlinien gehenden Querschnitten, bei einer Belastung von 1 Kilogrm. auf das Quadratmillimeter;  $\frac{\Delta L}{L}$  = dieselbe Verlängerung auf die Einheit der Länge;  $S$  = innerer Querschnitt der Röhre;  $U$  = Volum des hohlen Cylinders zwischen den beiden Querschnitten, im unbelasteten Zustande;  $\Delta U$  = Aenderung dieses Volums unter Wirkung einer Last von 1 Kilogramm auf das Quadratmillimeter;  $\frac{\Delta U}{U}$  = dieselbe Aenderung auf die Einheit des Volums;  $s$  = innerer Querschnitt des Haarröhrchens;  $w$  = Senkung des Wasserstands im Haarröhrchen vermöge der Verlängerung  $\Delta L$ . Wir wollen nun zuvörderst die Elasticitätscoefficienten dieser Röhren bestimmen.

Tafel IX. — Elasticitätscoefficienten, aus der Verlängerung.

Substanz.	No. der Röhre.	$\frac{\Delta L}{L}$	9.
Messing	I	0,000 0939	10645,2
	II	0,000 1015	9555,5
	III	0,000 1035	9664,9
	I	0,000 2596	3552,5
Krystallglas	II	0,000 2324	4302,6
	III	0,000 2873	3481,1
	IV	0,000 2258	4429,0
	V	0,000 2284	4379,1

Bei den Messingröhren nehmen die Elasticitätscoefficienten ab in dem Maasse als deren Wanddicke zunimmt; dies

mufs so seyn, denn da sie aus einem selben Messingstück gezogen wurden, so gingen sie desto öfter durch den Drahtzug und erlitten folglich desto gröfsere Verdichtungen als sie dünner wurden. Diese Coëfficienten nähern sich übrigens sehr den Zahlen 9277 und 9394, welche ich früher aus der Verlängerung zweier Messingdrähte abgeleitet habe <sup>1)</sup>).

Die Unterschiede zwischen den Coëfficienten der Glasröhren können herrühren entweder von einer Verschiedenheit in der Zusammensetzung, oder von einer Ungleichheit der Erkaltung oder von einer Unvollkommenheit der Kalibrirung. Ich glaubte sie noch durch die Anzahl ihrer Längsschwingungen prüfen zu müssen, die bekanntlich immer gröfsere Coëfficienten giebt als die Verlängerung.

Tafel X. — Elasticitätscoëfficienten der Krystallglas-Röhren nach deren Längsschwingungen.

No. der Röhre.	$D$ .	$L$ .	$n$ .	$v$ .	$q$ .
		<sup>m</sup>			
I	3,202	0,878	2306,3	12,190	5354,0
II	3,206	0,689	3011,8	12,491	5629,7
III	3,202	0,912	2245,5	12,328	5476,7
IV	3,198	0,908	2281,6	12,471	5597,3
V	3,195	0,874	2348,6	12,356	5189,3

Bei andern Versuchen mit weifsem Krystallglas von Baccarat haben wir, Hr. Chevandier und ich, die folgenden Zahlen gefunden <sup>2)</sup>:

$$D = 3,330 \quad v_1 = 12,211 \quad q = 5588.$$

Nachdem die Längenveränderungen sonach bewährt worden waren, konnten wir sie mit den Volumsveränderungen vergleichen. Nach Poisson ist

$$\frac{\Delta U}{U} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta L}{L}$$

und weil

$$U = LS \quad \text{und} \quad \Delta U = \omega S$$

mufs man finden:

$$\omega S = \frac{1}{2} \Delta L \cdot S.$$

1) *Ann. de chim. et de phys. Sér. III. T. XII. p. 598.* (Ann. Ergänzungsband II. S. 89.)

2) *Ann. de chim. et de phys. Sér. III. T. XIX. p. 134.*

Tafel XL. — Verlängerungen und Volumszunahmen.

No. der Röhre.	$S$ □mm.	$s$ □mm.	$\Delta L$ mm.	$\omega$ mm.	$\frac{1}{2} \Delta LS$	$\omega Ss$	$\frac{1}{2} \Delta LS$
Messingröhren.							
I	19,182	0,14248	0,08450	3,6508	0,81047	0,52017	0,54032
II	19,292	0,14413	0,09109	3,7718	0,87866	0,54363	0,58578
III	19,113	0,18358	0,09308	3,0561	0,88949	0,56104	0,59299
Glasröhren.							
I	48,978	0,18358	0,21908	21,033	5,3650	3,8613	3,5767
III	32,710	0,14248	0,24848	16,997	4,0639	2,4217	2,7093
IV	15,668	0,14248	0,19508	8,051	1,5282	1,1472	1,0188
V	22,032	0,14248	0,19844	5,465	1,1938	0,7786	0,7959

Diese Versuche zeigen einleuchtend die Unrichtigkeit des Poisson'schen Gesetzes, denn die Werthe von  $\frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta L}{L}$  sind immer sehr bedeutend gröfser als die von  $\frac{\Delta U}{U}$ , während die von  $\frac{1}{3} \cdot \frac{\Delta L}{L}$  wie man sieht, sehr gut mit ihnen übereinstimmen. Zwar sind diese letzteren bei den Messingröhren noch etwas zu groß, allein bei den Glasröhren sind sie abwechselnd zu klein und zu groß. Möglich ist, daß bei den starren elastischen Körpern diese Gleichheit nicht in aller Strenge gültig sey; es ist sogar wahrscheinlich, daß sie bei Körpern, die durch den Drahtzug oder das Streckwerk gegangen sind, folglich aufgehört haben wahrhaft homogene Körper zu seyn, nicht mehr stattfindet. Indefs, da die Versuche nur sehr kleine Unterschiede ergeben und wir dasselbe Gesetz durch Versuche beim Kautschuk gefunden haben, so können wir es für jetzt als strenge richtig ansehen, und untersuchen, welche Modificationen man an der Theorie anbringen müsse, um sie mit dem Gesetz in Einklang zu bringen.

So modificirt giebt uns die Theorie für mehrer besondere Fälle Formeln, die wir mit den Resultaten der Erfahrung vergleichen können und somit zu neuen Verifikationen des angenommenen Gesetzes werden.

(Schluß im nächsten Heft.)

## VII. Ueber die Natur der bisher für metallisches Titan gehaltenen Substanz.

(Aus einem Briefe des Prof. Wöhler an den Herausgeber).

Ich habe Dir eine kleine Entdeckung mitzutheilen, die Dir eben so unerwartet seyn wird, als sie es mir selbst war. Die schönen kupferfarbenen Würfel von Titan, deren Bildung in den Hohöfen so häufig beobachtet wird, sind nicht das, wofür man sie bis jetzt gehalten hat; sie sind nicht ein einfacher, sondern sie sind ein zusammengesetzter Körper. Sie bestehen aus einer Verbindung von Cyantitan mit Stickstofftitan, zusammengesetzt nach der Formel  $\text{TiC}^2\text{N} + 3\text{Ti}^3\text{N}$ , und enthalten in 100 Theilen:

Titan	78,00	oder {	Titancyanür	16,21
Stickstoff	18,11		Stickstofftitan	83,79
Kohlenstoff	3,89			

Die Beweisführung für diese Zusammensetzung findest Du in einer ausführlicheren Abhandlung im Januarheft 1850 der Annalen der Chemie und Pharmacie. Ich will hier nur kurz das Verhalten anführen, wodurch sich dieser Stickstoff- und Kohlenstoff-Gehalt verrathen hat.

Erhitzt man die Würfel in trockenem Chlorgas, so bildet sich liquides Titanchlorid und zugleich in reichlicher Menge ein flüchtiger Körper in kleinen schwefelgelben Krystallen, der eine bisher nicht bekannt gewesene Verbindung von Titanchlorid mit Cyanchlorid ist, die sich auch leicht unmittelbar aus beiden Chloriden hervorbringen läßt.

Schmilzt man feines Pulver von Titanwürfeln mit Kalihydrat, so entwickelt sich reichlich Ammoniakgas unter Bildung von titansaurem Kali.

Glüht man die Würfel in einem Strom von Wassergas, so zersetzen sie dasselbe unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Bildung von Ammoniak und von Blausäure.

Die hiebei entstehende Titansäure, bei etwa 300facher Vergrößerung betrachtet, erscheint als eine Aggregation von

mehrentheils wohl ausgebildeten Krystallen, und diese Krystalle haben merkwürdigerweise die Form des Anatas. Es sind spitze Quadratocctaëder, meist mit starker Querstreifung der Flächen, von starkem, diamantähnlichem Glanz, theils farblos, meist aber nelkenbraun: kurz sie sind künstlicher Anatas, mit allen Eigenthümlichkeiten dieses seltenen Minerals.

Die Würfel haben ferner die auffallende Eigenschaft, als Pulver mit den Oxyden von Kupfer, Blei und Quecksilber gemengt und erhitzt, mit starker, sprühender Feuererscheinung und unter Reduction jener Metalle zu verbrennen. Die entstehende Hitze ist so groß und so momentan, daß selbst das Kupfer in einem Glasrohr zu Kugeln zusammenschmilzt. Diese Eigenschaft wurde benutzt zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes.

Was die Bildung der Würfel in den Hohöfen betrifft, so halte ich es für unzweifelhaft, daß sie mit der in den Hohöfen schon so oft beobachteten Bildung von Cyankalium im Zusammenhang steht. Einige Versuche, die ich in dieser Hinsicht anstellte, scheinen diese Annahme vollkommen zu bestätigen. So gab ein Gemenge von Kaliumeisencyanür und Titansäure, eine Stunde lang Nickelschmelzhitze ausgesetzt, eine braune, ungeschmolzene, poröse Masse, worin man unter dem Mikroskop, untermengt mit metallischem Eisen, überall ein Netzwerk von kupferfarbenen, stark metallisch glänzenden, kurzen Prismen erkannte, die unzweifelhaft aus der Substanz der Würfel bestanden. Nachdem durch Salzsäure das metallische Eisen ausgezogen war, blieb ein braunes, unter dem Mikroskop kupferroth und krystallinisch erscheinendes Pulver zurück, welches alle Reactionen der Würfel zeigte. Auch habe ich die Angabe von Zinken, daß die Würfel in sehr hoher Temperatur flüchtig sind, bestätigt gefunden.

Die Würfel, die zu diesen Versuchen dienten, stammen alle aus dem Hohofen zu Rübeland am Harz, worin neuerlich, wie Hr. Blumenau schätzt<sup>1)</sup>, eine Titanmasse

1) *Annalen d. Chem. und Pharm.* 67. S. 122.

von wenigstens 80 Pfund an Gewicht gefunden worden ist. Ich habe nicht Gelegenheit gehabt, Würfel aus andern Hohöfen zu untersuchen, zweifle aber nicht, daß sie in der Zusammensetzung alle identisch sind.

So lange die Titanwürfel für das reine Titan gehalten wurden, war es bei der Aehnlichkeit der Farbe ein verzeihlicher Irrthum, auch die zuerst von Freund H. Rose aus dem Ammoniak-Titanchlorid dargestellte kupferfarbene Substanz dafür zu halten. Aber dieser Körper ist ebenfalls keineswegs das, wofür man ihn hielt, sondern er ist *Stickstoff-Titan*, enthaltend fast 28 Proc. Stickstoff und zusammengesetzt nach der Formel  $Ti^3N^2$ , das heißt wahrscheinlich  $2Ti^3N^2$ , nämlich  $3TiN + Ti^3N$ . Noch erkennt man bei näherer Vergleichung, daß er auch in der Farbe von den Würfeln verschieden ist, die mehr einen Stich ins Gelbe haben. Mit Kalihydrat geschmolzen, giebt er reichlich Ammoniak, und beim Verbrennen an der Luft bilden 100 Theile nicht 166 Th. Titansäure, wie es bei reinem Titan der Fall seyn würde, sondern nur 120 Theile.

Diese ist aber nicht die einzige, isolirt darstellbare Verbindung zwischen Titan und Stickstoff; ich habe gefunden, daß es deren noch zwei andere giebt. Alle diese Verbindungen zeigen, wie die Würfel, die eigenthümliche Erscheinung, als Pulver mit leicht reducibaren Metalloxyden vermischt und erhitzt, unter sprühender, äußerst heftiger Feuererscheinung sich zu oxydiren und das andere Metall zu reduciren. Alle vertragen eine mindestens bis zur Silberschmelzhitze gehende Temperatur, ohne zersetzt zu werden.

Das Stickstoff-Titan  $= TiN$  entsteht durch heftiges Glühen von Titansäure in einem Strom von getrocknetem Ammoniakgas. Als Pulver ist es dunkel violett, mit einem Schein in's Kupferfarbene; in Stücken ist es violett kupferfarben, metallisch glänzend.

Ein Stickstoff-Titan  $= Ti^3N^3$ , wahrscheinlich eigentlich  $= 2TiN + Ti^3N$ , entsteht, wenn man Rose's Titan ( $Ti^3N^2$ ) in einem Strom von getrocknetem Wasserstoffgas glüht, wobei ein Theil des Stickstoffs als Ammoniak



weggeführt wird. Es entsteht ferner, wiewohl innig gemengt mit Kohle, jedoch ohne Bildung von Cyantitan, wenn man Titansäure in einem Strom von Cyangas oder von Blausäuredampf glüht. Es ist schön messinggelb, fast goldgelb, und vollkommen metallglänzend.

Du fragst nun, wie ist denn eigentlich das reine metallische Titan beschaffen? Dieses ist zuerst von Berzelius dargestellt, jedoch nur wenig untersucht worden. Dieses ist der Körper, den er durch Erhitzen von Kaliumtitanfluorür mit Kalium erhielt <sup>1)</sup>. Ich habe es auf diese Weise dargestellt, indem ich die unter starker Feuererscheinung statt findende Reduction in einem bedeckten Platintiegel vornahm. Nach dem Auswaschen ist es ein schwarzgraues, nicht krystallinisches Pulver, das auch durch Druck nicht die geringste Kupferfarbe annimmt, sondern unter dem Mikroskop als völlig metallglänzende, zusammengesinterte Klumpen von der Farbe des Eisens erscheint, ganz ähnlich dem durch Wasserstoffgas reducirten Eisen. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit der glänzendsten Feuererscheinung zu Titansäure. In eine Flamme gestreut, verbrennt es, noch hoch über der Flamme, mit demselben blendenden Glanz und denselben sternförmigen, sprühenden Funken wie das Uran. In Sauerstoffgas erhitzt, brennt es mit blendendem, blitzähnlichem Feuer auf einmal ab. Mit Mennige vermischt und erhitzt, verbrennt es mit so heftiger Feuererscheinung, daß die Masse wie ein Schufs aus dem Rohr herausgeschleudert wird. Eben so heftig ist seine Verbrennung in Chlorgas, jedoch ebenfalls erst beim Erhitzen. Es ist ein Wasserzersetzendes Metall und wird nicht allein von Salzsäure unter Wasserstoffgas-Entwicklung aufgelöst, sondern fängt auch bei 100° in reinem Wasser an dieses zu zersetzen. Aus der Lösung in Salzsäure fällt Ammoniak ein schwarzes Oxyd, welches beim Erwärmen unter Wasserstoff-Entwicklung zuerst blau und dann zu weißer Titansäure wird.

1) Diese Annalen Bd. IV. S. 3.

VIII. *Ueber die Entfernung des Schwefelwasserstoffs aus Auflösungen bei quantitativen Analysen; von Heinr. Rose.*

Sehr häufig muß man bei der quantitativen Bestimmung des Chlors in Auflösungen die mit demselben verbundenen Metalle durch Schwefelwasserstoff fällen. Wenn man dann in der vom Schwefelmetall abfiltrirten Flüssigkeit die darin enthaltene Chlorwasserstoffsäure durch salpetersaure Silberoxydauflösung als Chlorsilber niederschlagen will, so erhält man durch den in der Auflösung noch befindlichen Schwefelwasserstoff eine Mischung von Chlorsilber und von Schwefelsilber. Durch Erhitzen der Flüssigkeit den Schwefelwasserstoff zu entfernen, ist nicht rathsam, weil dann auch etwas Chlorwasserstoff verflüchtigt werden könnte. In der Mischung das frisch gefällte Chlorsilber von dem Schwefelsilber durch Ammoniak zu trennen, ist umständlich, und macht die quantitative Bestimmung des Chlors minder genau. Ich bediente mich früher einer Auflösung von schwefelsaurem oder salpetersaurem Kupferoxyd, um das aufgelöste Schwefelwasserstoff als Schwefelkupfer abzuscheiden. Es entsteht hierdurch aber ein Verlust an Chlor, da das Schwefelkupfer in Verbindung mit Chlorkupfer als eine unlösliche Verbindung niederfällt <sup>1)</sup>). Dasselbe ist aber auch der Fall, wenn die Auflösungen anderer Metalloxyde, welche aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle abgeschieden werden können oder auch wenn die Hydrate dieser Oxyde angewandt werden. Es bilden sich also hier, wenn ein Ueberschuss des Metalloxydsalzes mit Schwefelwasserstoff in Berührung kommt, ähnliche Verbindungen von Schwefelmetall mit Chlormetall, oder mit Metalloxydsalz, wie man sie schon seit längerer Zeit beim Quecksilber kannte <sup>2)</sup>).

1) Pogg. Ann. Bd. 75, S. 5.

2) Pogg. Ann. Bd. 13, S. 59.

Nur sind jene Verbindungen hinsichtlich der Farbe von den Schwefelmetallen nicht so verschieden, wie dieß bei den Quecksilberverbindungen der Fall ist.

Das beste Mittel, den aufgelösten Schwefelwasserstoff zu zerstören und abzuscheiden, ohne dabei einen Verlust an Chlor befürchten zu müssen, ist, wie ich nach mehreren Versuchen, die kein genügendes Resultat gaben, gefunden habe, eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, die zu dem Zwecke vorrätig gehalten werden kann. Durch den Zusatz derselben wird durch den aufgelösten Schwefelwasserstoff nur etwas Schwefel abgeschieden, der kein Chlor enthält, und abfiltrirt werden kann. Dann erst wird durch salpetersaures Silberoxyd das Chlor als Chlorsilber gefällt.

---

XI. *Ueber das Meteoreisen von Zacatecas; von Dr. C. Bergemann in Bonn.*

---

Ogleich das Meteoreisen von Zacatecas schon wiederholt beschrieben worden ist <sup>1)</sup>, so wird doch eine Analyse desselben bisjetzt vermifst. Ich kam daher der Aufforderung des Hrn. Ober-Bergrath Dr. Burkart, eine solche anzustellen, um so bereitwilliger nach, als ich durch seine Güte eine hinreichende Quantität von den Bohrspähnen dieses Eisens erhielt, welche Derselbe bei der Trennung einiger größerer Stücke in Zacatecas gesammelt hatte.

Burkart's Beschreibung dieses Meteoreisens, mit wel-

- 1) Sonneschmidt's miner. Beschreibung der vorzüglichsten Bergwerks-Revire in Mexico S. 192. Chladni über Feuermeteore u. s. w. Wien 1819 S. 336. Gilbert's Annalen Bd. 50. A. v. Humboldt's *Essai politique* Bd. 4. S. 107. Burkart's Aufenthalt in Mexico, Stuttgart 1836, Bd. I. S. 389. Partsch die Meteoriten des k. k. Hof-Mineralien-Kabinettes zu Wien 1843. S. 122.

cher die Angaben anderer Schriftsteller im Wesentlichen übereinstimmen, ist folgende:

„Diese Eisenmasse ist an  $4\frac{1}{2}$  Fufs rheinl. lang, 1 Fufs 9 Zoll breit und im Mittel 9 Zoll stark. Das spec. Gewicht fand ich  $\approx 7,5$  und die ganze Masse wäre demnach schwerer als sie von Sonneschmidt angegeben ist, der sie auf 20 Centner schätzt. Ihre Form ist ganz unregelmässig, doch ohne einspringende Winkel und nicht scharfkantig. Auf der Oberfläche ist sie ziemlich glatt, hat aber mehrere Vertiefungen und ist von vielen Sprüngen und Rissen durchsetzt. Das Eisen der Masse ist geschmeidig, dehnbar und daher nur äusserst schwer zersprengbar. Es scheint sehr vereinzelte Parthien zu enthalten; wenigstens zeigen sich auf polirten Flächen rundliche und eckige Flecken, welche einen metallisch-glänzenden, ins Gelbliche spielenden Strich erlangen. Auf dem Bruch ist es körnig und hakig; mehrere Blätterdurchgänge sind an einzelnen Stellen zu bemerken. Seine Farbe ist lichtstahlgrün, einerseits dem Silberweissen, andererseits dem Dunkelstahlgrün sich nähernd.“

„Bei dem Aetzen entwickeln sich die Widmannstädt'schen Figuren auf dem Eisen von Zacatecas nur schwach und unregelmässig.“

In diesem Eisen befinden sich  $\frac{1}{2}$  bis 1 Lin. im Durchmesser haltende Flecke von gelblich grüner Farbe, welche anscheinend aus Magnetkies bestehen. Auf einer  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Zoll grossen Schnittfläche konnte ich deren nur 5 bis 6 bemerken. Nach Partsch dagegen enthalten die Exemplare der k. k. Sammlung in Wien und besonders ein grösseres Stück der berühmten Reichenbach'schen Sammlung neben dem Magnetkies vielleicht auch Schwefelkies, beide gleichsam als netzförmiges Geflecht durch das ganze Meteoreisen verbreitet, und wird diese eingesprengte Schwefelverbindung als Ursache betrachtet, weshalb die Widmannstädt'schen Figuren in diesem Meteoreisen fast gar nicht hervorzubringen sind. Jedoch, nachdem was ich von demselben zu sehen Gelegenheit hatte, scheint mir eine so

allgemeine Verbreitung des Schwefeleisens unwahrscheinlich und konnte ich die Ausscheidung auch immer nur für Magnetkies halten.

Die zur Analyse benutzten Bohrspähne waren ziemlich dünn und vom Rost stark angegriffen; andere daran haftende fremdartige Theile ließen sich sonst nicht bemerken. Die Spähne wurden sorgfältigst mit sehr verdünnter Schwefelsäure gereinigt, abgewaschen und bei der Siedhitze des Wassers getrocknet.

Ihr spec. Gewicht war im Mittel aus drei von mir angestellten Wägungen bei  $+9^{\circ}$  C.  $= 7,4891$ , was also mit Burkart's und Rumler's <sup>1)</sup> Angaben ziemlich übereinstimmt.

Eine vollständige Auflösung des Eisens war durch Säuren nicht zu bewirken. Der in Chlorwasserstoffsäure unlösliche Rückstand betrug nach drei bei der Ausführung der qualitativen Analyse angestellten Wägungen im Mittel 3,78 Proc.

Bei der Auflösung des Eisens wurde zugleich mit dem Wasserstoffgase eine Kohlenverbindung desselben entwickelt; die Kohle in dieser war mithin besonders zu bestimmen. Die Verbrennungs-Methoden von Regnault oder Bromeis konnten dazu nicht angewendet werden, da es mir nicht gelingen wollte das Eisen zu einem so feinen Pulver umzuwandeln, als solches zur Erreichung eines sicheren Resultates bei diesem Verfahren bilden muß, wenn ich nicht Gefahr laufen wollte, das Meteoreisen mit Theilchen von dem zerkleinernden Werkzeugen zu verunreinigen. Ich wählte daher den von Berzelius angegebenen Weg und suchte die mit dem Wasserstoffgase bei der Auflösung von 2,74 Grm. Eisen durch verdünnte gereinigte Schwefelsäure fortgehende Kohle dadurch zu bestimmen, daß dasselbe durch ein mit Kupferoxyd gefülltes erhitztes Rohr geleitet wurde, um, neben dem Wasser, Kohlensäure zu bilden, durch welche in einem mit einer Auflösung von Chlorcalcium und Ammoniak gefüllten Absorptions-Appa-

1) Partsch a. a. O. S. 151.

rate, der an dem Rohr angebracht war, kohlensaurer Kalk gefällt wurde. Nach der weiteren Bestimmung zeigte dieser ein Gewicht von 0,037 Grm. oder 1,359 Proc., was 0,164 Proc. Kohle entspricht. Eine vollständige Auflösung des Eisens hatte indessen auch durch die Schwefelsäure nicht stattgefunden. Es war ein schwarzer Bodensatz nebst kleinen Schüppchen, welche das Ansehen des Graphits besaßen, hinterblieben. Dieser Rückstand wurde nach dem Ausfüßen erst mit Chlorwasserstoffsäure, und, als auch diese ohne weitere Wirkung sich zeigte, mit Königswasser behandelt, wodurch Phosphorsäure und Schwefelsäure in sehr geringer Menge gebildet wurden.

4,79 Grm. Bohrspähne wurden durch Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, indem das sich dabei entwickelnde Wasserstoffgas in Bleisolution geleitet wurde, wobei augenblicklich Schwefelblei durch gleichzeitig entstehendes Schwefelwasserstoffgas sich bildete. Das erhaltene Schwefelblei wurde nach der Oxydation mit rauchender Salpetersäure u. s. w. bestimmt und aus dem Gewicht des entstandenen Salzes der Schwefel in den Bohrspähnen zu 0,040 Grm. oder 0,845 Proc. berechnet. Der nach der Gasentwicklung erhaltene Rückstand, auf welchen die Chlorwasserstoffsäure keine Einwirkung weiter zeigte, wurde noch mit Salpetersäure digerirt, um vielleicht abgeschiedenen Schwefel zur Schwefelsäure umzuwandeln. In dieser sauren Auflösung brachte indessen Chlorbaryumsolution kaum eine Trübung hervor und war der Schwefel mithin vollständig als Schwefelwasserstoffgas bei der Auflösung des Eisens entfernt worden.

Für die weitere Untersuchung wurde die Auflösung der 4,79 Grm. benutzt. Aus derselben konnte neben sich abscheidendem Schwefel durch Schwefelwasserstoff nur ein wenig Schwefelkupfer gefällt werden. Die Menge des aus dem Oxyde desselben berechneten metallischen Kupfers entsprach 0,030 Proc.

Nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs und vollständiger Oxydation des Eisens wurde die Bestimmung von diesem in der neutral gemachten Flüssigkeit nach bekannter

Methode durch frisch bereitetes bernsteinsaures Ammoniak vorgenommen. Der Menge des Eisenoxydes entsprach 85,094 Proc. metallisches Eisen.

Die vom bernsteinsauren Eisenoxyd abfiltrirte und durch Eindampfen concentrirte Flüssigkeit wurde nun mit Ammoniumsulfhydrat behandelt um Schwefelnickel und Schwefelkobalt zu fällen, welche weiter nach der von Liebig angegebenen Methode von einander getrennt wurden. Es ergaben sich dabei 0,581 Grm. oder 7,999 Proc. Nickel und 0,032 Grm. oder 0,668 Proc. Kobalt.

In der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit war noch Bittererde enthalten, welche, nach Beseitigung der Schwefelverbindungen u. s. w., durch Bildung der phosphorsauen Ammoniak-Magnesia bestimmt wurde. Das Gewicht des Niederschlages entsprach 0,016 Grm. oder 0,340 Proc. Magnesium.

Der in Chlorwasserstoffsäure nicht lösliche Theil des Meteoreisens, dessen Gewicht = 0,175 Grm. betrug, bestand meistens aus der oben erwähnten braunschwarzen, pulverförmigen Masse, welche nicht viel schwerer als Wasser war und nach dem Aufrühren in demselben sich nur langsam wieder zu Boden senkte, und ferner aus wenigen metallisch-glänzenden Schüppchen. Es gelang vollkommen die leichteren Theile von den schwereren durch einige Tropfen Wasser herunter zu spühlen. Das Gewicht jener war 0,022 Grm.; sie wurden durch Digeriren mit Königswasser nur partiell gelöst und hinterließen einen Rückstand von 0,016 Grm. In der Auflösung fand sich Eisen- und Nickeloxyd und eine Spur Phosphorsäure, Körper, welche auch aus den schwerern metallischen Schüppchen zu erhalten waren; ihr Gewicht muß der Rechnung nach ursprünglich 0,006 Grm. betragen haben. Die unlöslichen 0,016 Grm. verbrannten bei starker Glühhitze, hinterließen jedoch dabei noch einen aus Eisenoxyd bestehenden Fleck und bestanden mithin aus Kohle oder einer an Kohle sehr reichen Verbindung.

Der schwerere Theil des Rückstandes, im Gewicht von 0,153 Grm., wurde mit Salpetersalzsäure anhaltend digerirt, wodurch er sich um 0,079 Grm. seines Gewichts verminderte, indem Eisenoxyd, Nickeloxyd und Phosphorsäure gelöst wurden. Der in Chlorwasserstoffsäure unlösliche Theil der Bohrspähne enthält mithin Eisen und Nickel in Verbindung mit Phosphor. Für eine sichere quantitative Scheidung dieser hielt ich ihre Menge nicht für ausreichend, auch wenn die 0,006 Grm., welche der Kohle zuerst beigemischt waren, hinzugegeben wurden.

Der auch der Einwirkung der Salpetersalzsäure widerstehende Rückstand wog 0,071 Grm. und bestand aus Chromeisen. Er wurde mit ein wenig Salpeter und kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen und die geschmolzene Masse mit Wasser ausgelaugt, um in der gewöhnlichen Weise qualitativ untersucht zu werden; seine Zusammensetzung wurde bei der Aufstellung der Resultate der Analyse als Fe Cr angenommen.

Zur Bestimmung des Phosphorgehaltes <sup>1)</sup> in diesem Meteoreisen wurden 3,48 Grm. desselben mit Chlorwasserstoffsäure so lange digerirt als diese eine Einwirkung zeigte; der abfiltrirte Rückstand, welcher die Phosphorverbindungen enthielt, darauf mit Salpetersäure behandelt und diese Flüssigkeit wieder von dem aus Kohle und Chromeisen bestehenden unlöslichen Theile gesondert. Aus der Auflösung wurden die Metalle durch Ammoniumsulfhydrat entfernt, die Flüssigkeit angesäuert, gekocht u. s. w., darauf mit Ammoniak übersättigt und die Phosphorsäure durch Chlorcalciumsolution nach dem bekannten Verfahren gefällt. Die Menge des phosphorsauren Kalkes entsprach 0,019 Grm. oder 0,546 Proc. Phosphor.

Die Zusammensetzung des Meteoreisens von Zacatecas ist mithin folgende:

1) Die Bestimmungsweise der Phosphorsäure nach H. Rose, in d. Ann. Bd. 76, war zur Zeit der Ausführung dieser Analyse noch nicht publicirt.



Eisen	4,054	Grm. oder 85,094	Proc.
Nickel	0,474	-	9,895
Kobalt	0,032	-	0,668
Kupfer	0,001	-	0,030
Magnesium	0,009	-	0,187
Kohle	0,007	-	0,164
Kohle mit wenig Eisen	0,016	-	0,334
Phosphoreisen und Nickel	0,079	-	1,649
Chrom Eisen	0,071	-	1,482
Schwefel	0,041	-	0,845
Mangan	Spuren		
	4,783		99,348.

Die Phosphormetalle bestehen aus:

Eisen und Nickel	0,060	} 0,079 od. 1,649 Proc. {	1,103
Phosphor	0,019		0,546.

Die Hauptbestandtheile dieses Meteoreisens sind also ebenfalls Eisen und Nickel, und zwar annähernd 9 At. Eisen gegen 1 At. Nickel, ein Verhältniß, wie es Rammelsberg in dem magnetischen Theil des Meteorsteins von Klein-Wenden aufgefunden hat, und wie es sich überhaupt bei den meisten Meteoreisen zu wiederholen scheint. Ein so großer Gehalt an Schwefeleisen, wie ihn die oben erwähnten Angaben von Partsch in dieser Masse vermuthen ließen, wird durch die vorstehende Analyse freilich nicht nachgewiesen, die Resultate derselben entsprechen dagegen der äußeren Beschaffenheit derjenigen Stücke, welche ich zu sehen Gelegenheit hatte, vollständig. Magnetkies findet sich nur an einzelnen Stellen abgeschieden und selbst größere Theilchen der Bohrspähne konnten aufgelöst werden, ohne daß sich auch nur eine Spur von Schwefelwasserstoffgas dabei entwickelte, während es durch andere kleinere Theilchen oft augenblicklich reichlich gebildet wurde. Wird die Menge der Schwefelverbindung nach der Quantität des aufgefundenen Schwefels berechnet und die Zusammensetzung des Magnetkieses nach Frankenheim als Fe angenommen, so würde diese 2,269 Proc. Magnet-

kies entsprechen und mithin 83,210 Eisen als mit Nickel vereinigt zurückbleiben.

Das untersuchte Meteoreisen besteht demnach aus;

Nickeleisen	93,77 Proc.
Magnetkies	2,27 -
Chromeisen	1,48 -
Phosphornickel und Eisen	1,65 -
Kohle	0,49 -
	<hr/> 99,66

Dasselbe steht also hinsichtlich seiner Eisenverbindung dem Meteoreisen von Elbogen ziemlich nahe, enthält aber eine viel grössere Menge von Einmischungen, fast 6 Proc., wodurch die Erzeugung der Widmannstaedt'schen Figuren bedeutend erschwert werden mufs.

### X. Mineral-analytische Beiträge; von N. J. Berlin in Lund.

1. *Sodalith von der Insel Lamö bei Brewig in Norwegen.* Dieses Mineral wurde von Hrn. Esmark aufgefunden und anfangs für Glaukolith angesehen. Es kommt in nieren- oder knollenförmigen Massen im Elaeolith eingeschlossen vor; zuweilen schließt es wie eine Rinde den Elaeolith ein. Das lavendelblaue Mineral wurde von Hrn. Weibye <sup>1)</sup> gesandt und besteht nach von Bore aus

Kieselsäure	38,86
Thonerde	30,82
Natron	22,03
Kali	0,51
Kalkerde	1,21
Talkerde	0,44
Zinn, Mangan	} Spuren
Wolframsäure	
Molybdänsäure	
Chlor	unbestimmt.
	<hr/> 93,87

1) Vergl.: „Zur Kenntniss Norwegischer Mineralien“ in Leonhard und Bronn's Jahrbuch.

2. *Thulit von der Eisengrube Klodeberg bei Arendal in Norwegen.* Herr Weibye fand im Jahre 1843 dieses Mineral in einer Schicht von Magneteisenstein in der vorgenannten Grube, wo es nicht wieder gefunden worden ist. Es sieht dem rothen Mangankiesel sehr ähnlich, ist derb, im Bruche splittrig, von Farbe schön rosenroth. Nach einer von mir ausgeführten Analyse besteht es aus (Spec. Gew. 3,34)

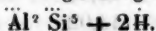
Kieselsäure	40,28	Sauerstoff	20,92
Thonerde	31,84	14,85	15,31
Eisenoxyd	1,54	0,46	
Kalkerde	21,42	6,12	
Talkerde	0,66	0,25	6,58
Manganoxydul	0,95	0,21	
Vanadinsäure	0,22		
Glühverlust	1,32		
Alkali	unbestimmt.		
	98,23		

Hieraus läßt sich die Formel des Epidots berechnen, dessen rothe Varietät Thulit genannt worden ist.

3. *Pyrophyllit von Westanå.* Der Pyrophyllit vom Ural und von Spaa sind von Hermann und von Rammelsberg mit verschiedenen Resultaten untersucht worden. Da dieses Mineral im Jahre 1844 auch in Schweden, in der verlassenen Eisengrube Westanå in Schonen gefunden wurde, so hat Sjögren dasselbe im hiesigen Universitäts-Laboratorium analysirt. Der fragliche Pyrophyllit kommt in einem Quarz gange neben Eisenglimmer vor, zuweilen in sehr schönen Exemplaren. Das Spec. Gew. 2,78—2,79. Zwei Analysen geben:

Kieselsäure	67,77	65,61	Sauerst.	34,09
Thonerde	25,17	26,09	12,42	
Eisenoxyd	0,82	0,70		
Kalkerde	0,66	0,69		
Talkerde	0,26	0,09		
Manganoxydul	0,50	0,09		
Wasser	5,82	7,08		6,29
	101,00	100,35		

Das Mineral war über Schwefelsäure getrocknet. In drei andern Versuchen wurde der Wassergehalt zu 5,62, 5,77, 7,29 gefunden. Die obigen Resultate stimmen mit dem von Rammelsberg erhaltenen gut überein und führen, wenn man die Einmengungen als Bisilicate in Abzug bringt, zu der von Demselben vorgeschlagenen Formel



Es verdient bemerkt zu werden, daß L. E. Walmstedt (*Min. analytische Studier. Upsala 1848*) für den kalifreien Agalmatolith aus China dieselbe Zusammensetzung gefunden hat.

4. *Stilbite von Gustafsberg in Jemtland (Schweden) und aus der Barbro-Grube in Norwegen.* Diese Mineralien sind ebenfalls von Sjögren analysirt; die Analysen des bei  $+100^\circ$  getrockneten Mineralpulvers geben:

	Gustafsberg.	Barbro-Grube.
Kieselsäure	57,41	58,41
Thonerde	16,14	16,56
Eisenoxyd	0,25	— —
Kalkerde	8,75	7,89
Wasser	16,60	16,53
Talkerde, Alkalien	Spuren	} 0,54
	Talkerde	
	Manganoxydul	
	<hr/> 99,15	<hr/> 99,93

Die meisten der bisher ausgeführten Stilbit-Analysen gaben 18,5 bis 19 Proc. Wasser, während der berechnete Wassergehalt nur 17 Proc. beträgt. Dieses rührt daher, daß das über Schwefelsäure getrocknete Mineral hygroskopisches Wasser zurückhält, welches erst bei  $+100^\circ$  ausgetrieben werden kann. Sjögren fand in drei mit dem über Schwefelsäure getrockneten Minerale angestellten Versuchen den Wassergehalt 18,40, 18,10, 18,02; das bei  $+100^\circ$  getrocknete zeigte dagegen einen Wassergehalt von 16,80, 16,61, 16,53.

5. *Rother Zeolith von Mora Stenar in der Nähe von Upsala.* Dieser Zeolith, der in den äußern Eigenschaften

dem sogenannten Edelforsit vollkommen ähnlich ist, besteht nach Sjögrens Analyse aus

Kieselsäure	51,61	Sauerst.	26,82
Thonerde	19,06	}	9,81
Eisenoxyd	2,96		
Kalkerde	12,53		3,58
Wasser	14,02		12,46
	<u>100,18.</u>		

Dieses führt ziemlich nahe zu der von Gerhardt für den Laumontit vorgeschlagenen Formel



welche fordert

Kieselsäure	51,53
Thonerde	21,49
Kalkerde	11,92
Wasser	<u>15,06</u>
	100.

Die Analysen ähnlicher Zeolithe sind: I. von Aedelfors (Edelforsit) von Retzius; II. desselben Minerals von Hisinger; III. von Fahlun und IV. von Mårtenberg, beide von Hisinger. Diese Analysen gaben

	I.	II.	III.	IV.
Kieselsäure	60,28	53,76	60,0	53,37
Thonerde	15,42	18,47	15,6	16,50
Eisenoxyd	4,16	4,02	1,8	2,36
Kalkerde	8,18	10,90	8,0	13,00
Wasser	<u>11,07</u>	<u>11,23</u>	<u>11,6</u>	<u>10,67</u>
	99,11	98,38	97,0	95,90

Da sowohl Retzius als Hisinger darauf hindeuten, daß die Mineralien nicht frei von eingemengtem Quarz seyen, so ist es bei Vergleichung dieser Analysen mit der obigen nicht unwahrscheinlich, daß alle Mineralien, welche Rother Zeolith, Mehlzeolith, Aedelforsit, Zeolith rouge u. s. w. genannt worden sind, nichts als Laumontit, vielleicht in mehr oder minder verwittertem Zustande sind. Diese Ansicht äußert auch Hisinger in Bezug auf den Zeolith von Fahlun.

**XI. Chemische Untersuchung des Embolits oder Bromchlorsilbers; von C. F. Plattner.**

In diesen Annalen Bd. LXXVII, S. 134, theilt Herr Prof. Breithaupt seine mineralogische Bestimmung des natürlichen Bromchlorsilbers mit und fügt auch das Resultat der von mir unternommenen chemischen Untersuchung dieses Minerals bei, von welcher Untersuchung ich das Speciellere noch anzugeben habe.

Der besondern Güte des auf der Freiburger Bergacademie studirenden Herrn Sewell, aus England, verdanke ich ebenfalls, wie Hr. Prof. Breithaupt, einige Mineralien von der Grube Colorada zu Copiapo in Chile. Unter diesen Mineralien befinden sich drei kleine Stücke, von denen das eine hauptsächlich aus einer zerstörten, eisenoxydreichen erdigen Gangmasse besteht und an der einen Seite mit einem rindenartigen, dunkelbraunen geschmeidigen Ueberzug versehen ist, der sich vor dem Löthrohre wie reines Chlorsilber verhält. Die beiden andern Stücke dagegen bestehen aus einem Gemenge von einem, dem Silberhornerze ähnlichen Minerale und einer zum Theil zerstörten, eisenoxydreichen erdigen Gangmasse; auch zeigt das eine dieser beiden Stücke hie und da kleine Drusen, die aus theils rundlichen, theils krystallinischen meist glänzenden Körnchen, von spargelgrüner Farbe, gebildet sind. Herr Th. Richter fand, als er die letzten beiden Stücke in meinem Laboratorium vor dem Löthrohre prüfte, daß dieselben nicht, wie jenes, reines Chlorsilber, sondern eine Verbindung von Chlorsilber und Bromsilber enthalten. Diefs veranlafste mich, eine genaue chemische Untersuchung dieses Minerals vorzunehmen, um zu ermitteln, in welchem Verhältnisse die Menge des Chlorsilbers zu der des Bromsilbers darin vorhanden sey.

Die Resultate der qualitativen und quantitativen chemischen Untersuchung sind nun folgende.

## 1. Verhalten vor dem Löthrohre etc.

Auf Kohle schmilzt das von fremdartiger Beimengung freie Mineral sehr leicht, breitet sich aus, und reducirt sich im Reductionsfeuer, unter Entwicklung eines stechenden Bromgeruchs, allmählig zu metallischem Silber. Bei einem Zusatz von Soda wird es sogleich reducirt. Gräbt man die im letztern Falle zum Theil in die Kohle gedrungene alkalische Masse mit dem Messerchen aus, löst dieselbe auf einem kleinen Filtrum in siedend heißem Wasser auf, dampft die klare Auflösung in einem Porcellanschälchen zur Trockniss ab, und schmelzt das trockne Salz in einem Glaskölbchen mit doppelt schwefelsaurem Kali, so entwickeln sich rothgelbe Bromdämpfe, die, trotz der sich gleichzeitig entwickelnden schwefligen Säure, deutlich an ihrem eigenthümlichen Geruch erkannt werden können.

Schmelzt man einige Körner des Minerals mit doppelt schwefelsaurem Kali in einem Glaskölbchen, so vereinigen sich dieselben zu einem dunkelroth erscheinenden Tropfen, ohne dafs das darüber befindliche flüssige saure Kalisalz merklich gefärbt wird; auch ist eine Entwicklung von gefärbten Dämpfen nicht wahrzunehmen, zum Beweis, dafs das Mineral frei von Jod ist, welches, da Jodsilber sich durch doppelt schwefelsaures Kali zerlegen läfst, violette Dämpfe entwickeln würde. Läßt man das Ganze erkalten, so erstarrt das geschmolzene Mineral zu einer Perle, die ihre dunkelrothe Farbe nach und nach in eine citron- bis schwefelgelbe umändert. Löst man das geschmolzene Kalisalz in Wasser auf und setzt die zurückbleibende gelbe Perle, nachdem ihre Oberfläche mit Fließpapier abgetrocknet worden ist, der Einwirkung des Tageslichtes aus, so färbt sie sich allmählig spargelgrün; sie nimmt also dieselbe Farbe an, welche die krystallinischen Körner des Minerals besitzen. Da die gelbe Farbe des mit doppelt schwefelsaurem Kali geschmolzenen und hierauf erkalteten Minerals weniger intensiv ist, als die des auf dieselbe Weise geschmolzenen Bromsilbers, und das Chlorsilber eben so geschmolzen, nach dem Erkalten eine weisse Farbe besitzt,

so geht daraus hervor, daß das im Minerale befindliche Silber nicht allein an Brom, sondern zum Theil an Chlor gebunden ist.

Schmelzt man kleine Körner des Minerals mit Kupferoxyd auf Kohle in der innern Löthrohrflamme zusammen, so wird die äußere Flamme anfangs grünlich, später aber intensiv grünlichblau gefärbt.

Es ergibt sich demnach aus vorstehendem Verhalten das Resultat, daß das Mineral aus Brom- und Chlor-Silber besteht.

## 2. Quantitative Bestimmung der Bestandtheile.

Da von den beiden Exemplaren, die mir zur chemischen Untersuchung zu Gebote standen, auf mechanischem Wege nicht so viel reines Bromchlorsilber erlangt werden konnte, als zu einer Analyse erforderlich war, so mußte die nöthige Menge durch Ausschmelzen mit einem reichlichen Zusatz von doppelt schwefelsaurem Kali in einem Porcellantiegel gewonnen worden; welches Verfahren auch ohne Bedenken eingeschlagen werden konnte, da das genannte saure Salz in erhöhter Temperatur auf Brom- und Chlor-Silber nur äußerst schwach, auf Eisenoxyd und erdige Basen dagegen sehr stark auflösend einwirkt. Es wurden dazu reichlich 3 Grm. des mit erdigen Theilen vermengten Minerals im Stahlmörser so weit als möglich zertheilt und davon die reinsten platt gedrückten Theile in einem Porcellantiegel mit einer hinreichenden Menge doppelt schwefelsauren Kalis bei geringer Hitze nur so lange geschmolzen, bis die Oberfläche des flüssigen Salzes sich frei von oben aufschwimmenden Theilen des ausgeschmolzenen Minerals zeigte. Nach dem Erkalten des Tiegels wurde die geschmolzene Masse mit heißem Wasser behandelt, wobei das Bromchlorsilber rein von allen fremdartigen Gemengtheilen in Form einer gedrückten Kugel mit fast rein schwefelgelber Farbe zurückblieb. Die wässrige Auflösung des zum Schmelzen gebrauchten Salzes, in welcher sich fein zertheilte Kieselerde befand, wurde mit viel Was-



ser verdünnt, und mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, wobei sich ein wenig Chlorsilber ausschied, welches den Beweis lieferte, dafs bei der Schmelzung des Minerals mit doppelt schwefelsaurem Kali ein wenig Chlor- und Bromsilber zerstört worden war. Da indessen die Menge dieses Chlorsilbers gegen die Menge des ausgeschmolzenen Bromchlorsilbers nur äufserst gering war, so konnte dieselbe ohne Bedenken unberücksichtigt bleiben.

Von dem ausgeschmolzenen Bromchlorsilber wurden 1,705 Grm. auf metallischem Eisen reducirt, wozu das Eisen in Form einer kleinen dünnen Platte in einem Porcellangefäfs mit Wasser übergossen und dasselbe mit einem Tropfen Chlorwasserstoffsäure angesäuert worden war. Das in dem verdeckt gehaltenen Porcellangefäfs reducirte Silber wurde anfangs mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure, zuletzt aber mit reinem Wasser gekocht, hierauf getrocknet und geglüht; es wog

1,140 Grm., welche 66,862 Theilen in 100 entsprechen,  
die demnach mit 33,138 Brom und Chlor  
zu 100,000 Theilen verbunden waren.

Da nun eine directe Bestimmung des Gehaltes an Brom und Chlor mit Schwierigkeiten verbunden ist, und bei einer so geringen Menge Minerals zu weniger genauen Resultaten führen dürfte, als durch Berechnung nach der, in der 4ten Auflage von H. Rose's Handbuch der analytischen Chemie, Bd. 2, S. 572, beschriebenen, von Berzelius angegebenen Methode, so wurde auch hier zur Bestimmung der genannten beiden Bestandtheile die Berechnung vorgezogen. Diese Berechnung beruht darauf: dafs sich die Brommenge zu dem Gewichtsunterschied zwischen dem Gemisch von Bromsilber und Chlorsilber und dem, der gefundenen Silbermenge entsprechenden, Betrag an Chlorsilber verhält, wie das Aequivalent des Broms zur Differenz der Aequivalente des Broms und Chlors.

Die zu einer solchen Berechnung für gegenwärtigen Fall erforderlichen Zahlen sind folgende:

66,862 Theile Silber entsprechen 88,817 Theilen Chlorsilber.

Zieht man von 100,000 Theilen Brom- und Chlorsilber  
diese 88,817 Theile Chlorsilber ab,  
so ergeben sich 11,183 Theile Gewichtsunterschied.

Das Aequivalent des Broms = 1000,0,

- - - - - Chlors = 443,3,

also 556,7 Differenz.

Es verhalten sich nun

556,7 : 1000 = 11,183 :  $x$  Theilen Brom;

$$x = \frac{11,183 \cdot 1000}{556,7} = 20,088 \text{ Theile Brom.}$$

Zieht man von den obigen 33,138 Th. Brom und Chlor  
diese 20,088 Th. Brom ab,

so bleiben 13,050 Th. Chlor.

Das Mineral besteht demnach in 100 Gewichtstheilen  
aus:

66,862 Gewth. Silber = 5 Aeq.

20,088 - Brom = 2 -

13,050 - Chlor = 3 -

100.

Hieraus ergibt sich die chemische Formel  $2 \text{ Ag Br} + 3 \text{ Ag Cl}$ , welcher folgende Zusammensetzung entspricht:

Silber 5 Aeq. = 6750 oder 66,964

Brom 2 - = 2000 - 19,841

Chlor 3 - = 1330 - 13,195

10080 100.

## XII. Ueber die Fessel'sche Wellenmaschine, den neueren Boutigny'schen Versuch und das Ergebniss fortgesetzter Beobachtungen in Betreff des Verhaltens krystallisirter Substanzen gegen den Magnetismus.

(Aus einem Schreiben des Hrn. Prof. Plücker an den Herausgeber).

Bonn, den 26. Novbr. 1849.

Hiermit übersende ich Ihnen die versprochene Notiz über den Fessel'schen Apparat zur Darstellung der Wellenbe-

wegung des Licht-Aethers, welcher bereits seit ein paar Monaten in Ihren Händen ist. Ich habe damit so lange gezögert, weil ich zugleich über einen neuen Apparat, der eben fertig geworden ist, berichten wollte. Herr Wheatstone hat zuerst die sinnreiche Idee gehabt, gleich lange parallele Stäbe, die an einem Ende mit einem Knopfe versehen sind, durch Auflegen und Anstossen an zwei gleiche Wellenmodelle von Mahagoniholz, die unter einem Winkel von  $90^\circ$  gegen einander gerichtet sind, in eine solche Lage zu bringen, daß die Aufeinanderfolge der Knöpfe die Form derjenigen Wellen darstellt, die aus den beiden Wellen resultirt. Bringen wir die Wellen-Modelle gegen einander in alle möglichen Lagen, so erhalten wir alle möglichen Formen, die die Lichtwellen in der geradlinien elliptischen und kreisförmigen Polarisation haben. Dieses konnte bei dem Apparate, den ich bei Herrn Wheatstone im Herbste 1848 sah, durch eine continuirliche Verschiebung eines der beiden Modelle geschehen, wonach der Polarisationszustand continuirlich sich änderte. Der Anblick dieses Apparats gab mir sogleich den Gedanken, daß man durch *gleichzeitige Verschiebung beider Modelle* — nachdem man sie in eine solche gegenseitige Lage, wie sie der Form der Welle in jeder beliebigen Polarisationsart des Lichtes entspricht, fest verbunden hat — die wirkliche *Bewegung* der Aethertheilchen bei dieser Art der Polarisation darstellen könne. Diese Idee hat Herr Fessel, Lehrer an der Provinzial-Gewerbschule zu Cöln und zugleich ein geschickter practischer Mechaniker, in dem, in Ihren Händen befindlichen, Apparate ausgeführt.

Die Stäbe, die gleich lang und an ihrem obern Ende mit einem kleinen Knopfe versehen sind, stehen senkrecht auf einem nach der Form einer senkrechten Welle gebogenen Messingstreifen, der, auf Eichenholz, an einem Schieber *A* von Mahagoni befestigt ist. Ueber diesem ersten Schieber *A* befindet sich ein zweiter *B*, bestehend aus zwei parallelen horizontalen Messingblechen, in welchen senkrecht über einander zwei sich genau entsprechende, voll-

kommen gleiche Wellenlinien geschnitten sind, durch welche die Stäbe hindurchgesteckt werden. Die einzelnen Stäbe sind von einander durch zwei Lagen paralleler horizontaler Metallstreifen getrennt, so daß sie nur in den Zwischenräumen zwischen denselben, ohne zu viel Spielraum, fortgeschoben werden können. Statt des obern Schiebers *B* kann auch ein Schieber *C* eingesetzt werden, in welchem, statt der beiden eingeschnittenen Wellenlinien, zwei geradlinige Einschnitte gemacht sind.

Wenn man diesen letzten Schieber *C* gebraucht, so erhält man durch Ausziehen und Einstoßen des untern Schiebers *A* die Bewegung einer verticalen Welle polarisirten Lichtes.

Wenn man sich der Schieber *A* und *B* bedient, so erhält man zunächst, durch Verschiebung des einen Schiebers gegen den andern, wie bereits Herr Wheatstone, die Form der Lichtwellen in allen möglichen Polarisationsarten, und wenn man dann die beiden Schieber mit einander verbindet und gleichzeitig bewegt, die entsprechende Bewegung der Aethertheilchen selbst.

Um das Entstehen der Wellen im ruhenden Aether zu veranschaulichen, sind noch zwei Schieber, *D* und *E*, hinzugefügt, der eine mit einem Wellenmodell, das in einer Ebene ausläuft, der andere mit Welleneinschnitten, die zuletzt geradlinig werden. Man kann auch die Schieber *A* und *E* oder *D* und *B* combiniren; dann sieht man wie zu einer verticalen Welle eine horizontale, oder zu einer horizontalen Welle eine verticale hinzukommt. Die Combination von *D* und *E* endlich zeigt das Entstehen einer einfachen verticalen Welle.

Der neue oben erwähnte Apparat ist vorzugsweise dazu bestimmt, eine auf einen Krystall auffallende Lichtwelle, zugleich mit der Bewegung der beiden Lichtwellen im Innern des Krystalls, darzustellen. Er ist gewissermaßen aus drei bereits früher beschriebenen Apparaten zusammengesetzt; ein Schieber *F* giebt die Welle in der Luft, und zwei Paare mit einander verbundener Schieber *G* und *H*, *F* und *K*,

geben die beiden Wellen, in welche jene, beim Eintritt in den Krystall, sich theilt. Durch Umbiegen werden die Knöpfe der durch diese beiden Schieberpaare bewegten Nadeln so gerichtet, daß alle, für den Fall der Ruhe, in einer geraden Linie liegen, der gemeinschaftlichen Axe der drei Wellen. Die Bewegung wird durch gezahnte Stangen und drei Räder vermittelt, und ist für die drei Wellen eine verschieden schnelle.

Wenn in jedem Schieberpaare die Phasen der beiden Wellen übereinstimmen, so haben wir den Fall einer Lichtwelle, die auf einen parallel mit der Axe geschnittenen Doppelpath senkrecht auffällt, und deren Ebene mit dem Hauptschnitte einen Winkel von  $45^\circ$  bildet, und sich in zwei senkrecht gegen einander schwingende, geradlinige Wellen auflöst. Die relativen Längen, Intensitäten und Geschwindigkeiten der Wellen sind dem bezeichneten Falle des Doppelpathes annäherungsweise entnommen.

Wenn der Phasenunterschied der beiden Wellen in den Schiebern *G* und *H*, so wie in *I* und *K* — es kann derselbe ganz beliebig genommen werden — insbesondere  $\frac{1}{4}$  Wellenlänge beträgt, so haben wir den Fall einer Lichtwelle, die, nach der Axe in Bergkrystall eintretend, sich in zwei kreisförmig polarisirte, sich rechts und links drehende Wellen zerlegt. Man sieht, wie in dem Falle des Doppelpaths die beiden sich kreuzenden Wellen, hier die mit verschiedenen Geschwindigkeiten sich drehenden rechts und links gewundenen Spiralen im Innern des Krystalls, so wie die Drehung der Polarisations-Ebene, die eine Folge davon ist.

Obleich ich ziemlich vertraut mit der Theorie der Wellenbewegung des Aethers im Innern der Krystalle bin, so hat der neue Apparat doch sehr dazu beigetragen, mir diese Bewegung anschaulicher zu machen. Es springt zum Beispiel auf den ersten Blick in die Augen, wie die Drehung der Polarisations-Ebene im Bergkrystall der Dicke der senkrecht gegen die Axe geschnittenen Platte proportional ist, und daß, wenn diese Drehung  $180^\circ$  beträgt, die Zahlen der nach der Axe fortschreitenden beiden Lichtwellen in-

nerhalb der Platte um eine Einheit verschieden sind. Diese Zahlen seyen daher  $(m + 1)$  und  $m$ , die entsprechenden Brechungs-Coëfficienten  $\mu'$  und  $\mu$ , endlich sey die Dicke der Platte, die die Polarisations-Ebene für eine bestimmte Farbe um  $90^\circ$  dreht, gleich  $c$  und die Länge der entsprechenden längern Welle  $\lambda$ , so ist

$$\frac{\mu}{\mu'} = \frac{m+1}{m}, \quad m\lambda = c,$$

und folglich:

$$\lambda = 2c \left( \frac{\mu}{\mu'} - 1 \right)$$

$$\frac{\mu}{\mu'} = \frac{\lambda}{2c} + 1.$$

Wir können hienach die doppelte Brechung nach der Axe des Bergkrystalls berechnen, und umgekehrt, aus der Messung dieser doppelten Brechung für einen bestimmten Fall, auf neuem Wege die Länge der Lichtwellen für die betreffende Farben bestimmen. Die numerische Verification dieser Formeln würde eine neue Bestätigung der Fresnel'schen Theorie geben. Ich schreibe sie hier bloß hin zur Empfehlung des Apparates, den Herr Fessel genau und elegant ausgeführt hat <sup>1)</sup>.

Vielleicht interessirt es Sie, eine Bestätigung der neuesten Versuche des Herrn Boutigny zu erhalten. Um Ostern dieses Jahres hat derselbe, mit gewohnter Freundlichkeit, mir seine frühern Versuche gezeigt und seine seltene Ausdauer in Verfolgung eines fruchtbaren Gedankens bewundernd, nahm ich damals den Eindruck mit hinfort, daß es sich hiebei um lange noch nicht vollständig enthüllte Naturgesetze handle, worin ich durch die Nachricht von seinen letzten Versuchen nur bestärkt wurde. In Folge einer mündlichen Besprechung dieser Versuche, schrieb mir Herr Fessel aus Cöln, er habe am folgenden Tage seine Finger in möglichst stark erhitztes Blei eingetaucht, der hervorragende Nagel eines Fingers sey dabei verbrannt wor-

1) Herr Fessel hat den Preis dieses Apparates auf 90 Thaler festgestellt.

Der einfache Apparat mit den Schiebern *A*, *B* und *C* kostet 25 Thlr., und wenn die Schieber *D* und *E* noch hinzukommen 35 Thlr.

den, sonst aber seyen die Finger ganz unversehrt geblieben; und gleich darauf schrieb er mir weiter, ein Arbeiter in der Maschinenfabrik von Behrens et Comp. zu Cöln habe den Versuch mit geschmolzenem Eisen gemacht und wolle denselben vor mir wiederholen. Dieses Anerbieten annehmend, ging ich in Begleitung mehrerer Personen, die sich für die Sache interessirten, nach Cöln. Der Arbeiter schlug in meiner Gegenwart wirklich mit den nicht benetzten Fingerspitzen, rasch und nicht ohne Aengstlichkeit, gegen die Oberfläche des Eisens, das eben aus dem Schmelzofen in eine Wanne ausgeströmt war und später zum Gusse einer grossen Ofenplatte verwendet wurde. Von der Richtigkeit der Boutigny'schen Versuche war ich hienach vollständig überzeugt und als ich eben zu dem Arbeiter hinzutrat, um seine Fingerspitzen genauer zu untersuchen, schlug bereits einer der mich begleitenden beiden Assistenten des physikalischen Kabinets, mit der vollen flachen Hand, die er zuvor in Wasser getaucht hatte, so stark gegen die hellglühende Oberfläche, daß geschmolzenes Eisen heringeworfen wurde, und gleich darauf schlug auch der andere Assistent mit benetzter Hand hinein. Nach diesen Versuchen, die selbst gegen die von Boutigny angerathenen Vorsichtsmafsregeln, nicht gegen die Masse zu schlagen, angestellt worden waren, schienen Versuche, die ich der Vorsicht wegen, vor dem Eintauchen machen wollte, für diesen Zweck überflüssig; ich benetzte die rechte Hand, steckte den Zeigefinger fast ganz in die geschmolzene Masse und zog ihn, ganz langsam durch dieselbe hinfahrend, nach ein paar Sekunden wieder heraus. Ich fühlte, wie das Eisen vor meinem Finger floh und hatte in demselben *durchaus keine* Empfindung von Hitze <sup>1)</sup>).

- 1) Schon vor länger als 20 Jahren sah Hr. Prof. H. Rose, bei einem Besuch der Hüttenwerke zu Avestad in Schweden, daß ein Arbeiter, für eine geringe Belohnung, flüssiges Kupfer mit der bloßen Hand aus einem Tiegel schöpfte und gegen die Wand warf. Es bestätigt dieß, wie andere Thatfachen, die Hr. Boutigny selbst in seiner (nächstens auch in diesen Annalen erscheinenden) Abhandlung auführt, daß das erwähnte Phänomen, namentlich in technischen Kreisen, längst kein unbekanntes war. P.

Ich würde die Temperatur des Eisens, die etwa  $1500^{\circ}\text{C}$ . war, nicht auf  $36^{\circ}$  geschätzt haben, der Finger war beim Herausziehen weniger warm als die übrige Hand. Auch Herr Fessel und meine drei übrigen Begleiter wiederholten unter Modificationen diese Versuche; einer derselben mit trockener Hand, einer bemerkte, wie die zuvor in Wasser eingetauchte Hand, nur so weit trocken herauskam, als sie nicht eingetaucht war, ein dritter schöpfte das Eisen mit der hohlen Hand. Die kleinen Härchen auf den eingetauchten Fingern waren überall verschwunden, die Nägel hatten durchaus nichts gelitten, auch war kein besonderes Eindringen der Wärme durch die Nägel bemerkbar. Die herausgezogene Hand hatte einen schwachen brenzlichen Geruch, der, wo Schwielen vorhanden, stärker war; aber nirgend das geringste Gefühl einer Verbrennung oder auch nur einer unangenehmen Hitze. Gewisse Operationen der niedern Chirurgie würden sich hiernach am schmerzlosesten machen lassen, wenn man den Fuß in ein Bad glühenden Eisens brächte. Zuletzt machte ich noch einen Versuch, dem eigentlich seine Stelle früher bestimmt war: ich hing den Finger eines ledernen Handschuhes, den ich von Innen stark benetzt und um einen Holzstab gezogen hatte, beinahe eine Minute lang in das geschmolzene Eisen: beim Herausziehen war der Handschuh nicht nur nicht verbrannt, sondern auch nur etwa (ein Thermometer stand mir damals nicht zu Gebote)  $40^{\circ}$  warm.

Vermuthungen und theoretische Ansichten über diese merkwürdigen Erscheinungen, hier schon, ohne weitere Versuche, auszusprechen, würde voreilig seyn. Ich hoffe indefs, Ihnen darüber bald einen Beitrag für die Annalen schicken zu können.

Da eine Uebersetzung meines Briefes, den Herr Faraday in dem *Philosophical Magazine* abdrucken liefs und in welchem ich demselben 1<sup>o</sup>, das entgegengesetzte Verhalten der positiven und negativen Krystalle zwischen den Magneten, und 2<sup>o</sup>, die permanente Polarität des Cyanits nach



einer der Axenwirkung entsprechenden Richtung, die so stark ist, daß derselbe schon durch die Erde, bei verschiedener horizontaler Aufhängung nach verschiedenen Azimuten sich richtet, zuerst meldete — in den Annalen erschienen ist <sup>1)</sup>, so wurde eine von mir beabsichtigte desfallsige Mittheilung für dieselben unnöthig, und das um so mehr, als ich eine allgemeine Uebersicht meiner sämtlichen, auf Magnetismus bezüglichen Beobachtungen in einer academischen Gelegenheitschrift zum 3. August d. J. bald nachfolgen liefs. Als vorläufige Ergänzung theile ich die folgende Gruppierung verschiedener von mir näher untersuchten Krystalle in Beziehung auf ihr magnetisches Verhalten mit.

#### Negative einaxige Krystalle.

a) Magnetische:

Turmalin,

Beryll,

Dioplas,

Arsenikblei,

Vesuvian.

b) Diamagnetische:

Antimon,

Kalkspath.

#### Positive einaxige Krystalle.

a) Magnetische:

Arsenik,

Eisenvitriol <sup>2)</sup>,

Zinnstein,

Scapolith von Pargas,

Troostit.

b) Diamagnetische:

Wismuth,

Quarz (schwach).

#### Negative zweiaxige Krystalle.

a) Magnetische:

Roths Blutlaugensalz,

b) Diamagnetische:

Antimonglanz,

1) Ann. Bd. 77, S. 447.

2) Ich rechne den Eisenvitriol hierher, weil er in magnetischer Beziehung sich ganz wie ein einaxiger positiver Krystall verhält, in dem eine einzige Richtung, um die herum Alles symmetrisch ist, von den Polen angezogen wird. Diese Richtung fällt mit derjenigen zusammen, welche zwei der von den beiden auf einander senkrechten optischen Axen gebildeten Winkel halbirt und mit der Hauptsplaltungsfläche einen Winkel von 75° macht. In optischer Beziehung bildet der Krystall die Gränze zwischen positiven und negativen.

Staurolith,

Glimmer,

Diopsid,

Wolfram.

Arragonit,

Salpeter.

## Positive zweiaxige Krystalle.

a) Magnetische;

Cyanit,

Augit,

Hornblende,

Strahlstein.

b) Diamagnetische:

Kupferglanz,

Bournonit,

Glaubersalz,

Gyps,

Topas.

Wie der zweiaxige *Cyanit* nach bestimmter Richtung magnetische Polarität hat und behält, stark genug um durch den Erdmagnetismus sich zu richten, so auch *Augit* und der einaxige magnetische *Zinnstein*. *Eisenglanzkrystalle* von Elba verhalten sich in Beziehung auf Polarität eigenthümlich. Als ich durch die Bemerkung geleitet, daß die magnetische Axenwirkung mit dem Magnetismus der Masse in gleichem Maasse zuzunehmen scheint, einen solchen Krystall nahm, um ihn in Beziehung auf Axenwirkung zu prüfen, bemerkte Herr Dr. Beer zuerst, daß derselbe in allen Lagen, in welchen er einen Augenblick festgehalten wurde, in Ruhe blieb, wie auch seine Längen-Dimension gegen die Linie der Pole gerichtet war. Ich halte bis jetzt noch diese Erscheinung für die Folge eines bestimmten Grades der magnetischen Coercitiv-Kraft, und ich denke, daß man auch dem Stahle eine solche Härte geben kann, daß er ebenso sich verhält. Ein durch zwei Spaltungs-Flächen (senkrecht gegen die optische Axe) begränztes dünnes Plättchen aus demselben Krystalle stellte sich, an einem Coconfaden aufgehängt, sehr stark in den magnetischen Meridian, und noch jetzt, nach vier Wochen, macht es sehr rasche Oscillationen um die Gleichgewichts-Lage, wenn ein nicht magnetischer Schlüssel auch nur auf vier Zoll genähert wird. Hierbei begreift man nicht, wie dieses Mineral, mit so vielen andern, für nicht magnetisch gehalten werden konnte.

Zu Anfang dieses Monats ist es mir endlich gelungen, eine Erklärung der von mir an Krystallen beobachteten magnetischen Erscheinungen zu geben und diese Erklärung sowohl durch directe Versuche als durch mathematische Entwicklungen zu unterstützen. Das Paradoxe zum Beispiel, daß der Turmalin, zwischen den beiden Polen aufgehängt, der Masse nach angezogen wird und doch vor den Polen flieht, läßt sich einfach auf die Gesetze der gewöhnlichen magnetischen Anziehung zurückführen. Ebenso flieht nämlich ein Eisenstäbchen vor den Polen, wenn es an dem Ende eines Stabes von Messing oder von irgend einer andern, magnetisch ziemlich indifferenten Materie, in seiner Mitte quer befestigt und der Stab so an einem Faden aufgehängt wird, daß er um seine Mitte sich horizontal drehen kann.

Ich nehme eine Induction diamagnetischer Ströme an, wie es eine Induction magnetischer Ströme giebt und zeige durch neue Versuche, daß ein Wismuthstab in einer Spirale, durch welche ein Strom geht, eine diamagnetische, der magnetischen entgegengesetzte, Polarität erhält. Alle von mir beobachteten Erscheinungen erklären sich alsdann dadurch, daß in einem Krystalle, das heißt in seinen Moleculen, einerseits magnetische, andererseits diamagnetische, Polarität — je nach der magnetischen oder diamagnetischen Beschaffenheit der Masse — nach verschiedenen Richtungen mit verschiedener Leichtigkeit, die mit der verschiedenen Elasticität des Aethers zusammenhängt, durch Induction sich entwickelt: in analoger Weise wie zum Beispiel ein Stäbchen weichen Eisens durch Induction leichter zum Longitudinal- als zum Transversal-Magnet wird. Es versteht sich von selbst, daß wir die letzte Auffassungsweise auch auf Ampère'sche Molecular Ströme, magnetische und diamagnetische, die in gewissen Ebenen leichter als in andern entstehen und festgehalten werden, zurückführen können.

Wenn Sie den vorstehenden Andeutungen eine Stelle in Ihren Annalen gönnen wollen, so brauche ich mit der Bekanntmachung der mannigfaltigen Resultate, die ich seit meinem Briefe an Herrn Faraday über das magnetische

Verhalten derjenigen Krystalle, die ich mir verschaffen konnte, erlangt habe und die ich gerne noch vervielfältigen möchte, weniger zu eilen und behalte auch die wünschenswerthe Mufse, das schon vorliegende verschiedenartige Material zur Begründung meiner theoretischen Auffassungsweise zu redigiren. —

### XIII. Ueber die Calina oder den Höhenrauch in Spanien.

(Entnommen aus dem Werke: Zwei Jahre in Spanien und Portugal, von Moritz Willkomm, Bd. III, S. 110.)

Ich sehe mich hier zu einigen Bemerkungen veranlaßt, um den Ausdruck „Höhenrauch“ zu entschuldigen, mit dem ich das spanische Wort „Calina“ übersetzt habe<sup>1)</sup>. Jener eigenthümliche Dunst nämlich, welchen der Spanier auf diese Weise benennt, hat, glaube ich, gar nichts mit dem Phänomen gemein, was man bei uns Höhenrauch heisst. Letzterer soll bekanntlich von den Moorbränden des Nordens herrühren; wenigstens ist es bei einzelnen Höhenrauchen mit Evidenz nachgewiesen worden. Ob der deutsche Höhenrauch stets ein Resultat des Verbrennens der Haiden und Moorgegenden in Ostfriesland, Oldenburg, den Ostseeländern, Rußland, Scandinavien, Island u. s. w. sey, lasse ich dahingestellt seyn; die südspanische Calina aber wird sicherlich nicht durch dergleichen Brände bewirkt, und dieß aus folgenden Gründen: Der deutsche Höhenrauch ist bekanntlich ein vereinzelttes Phänomen. Er erscheint plötzlich, dauert höchstens ein Paar Tage, und verschwindet dann eben so schnell. Er riecht ferner brandig oder besitzt wenigstens irgend einen specifischen Geruch und hüllt auch sehr nahe gelegene Gegenstände in einen blauen Dunst. Ganz anders verhält es sich mit der Calina. Diese ist ein permanenter Nebel, welcher alljährlich den ganzen Sommer hindurch ununterbrochen um den Horizont lagert und den Himmel trübt. Ich habe dieses eigenthümliche Phänomen beide Jahre hindurch beobachtet, und jedes Mal denselben Verlauf wahrgenommen. Die Calina fängt sich Mitte oder Ende des Juni an zu zeigen. Um diese Zeit bildet sie einen schmalen Nebelstreifen von bläulichgrauer Farbe rings um den Horizont. Dieser Nebelring wächst genau in der-

1) *Calina*, wörtlich: *Nebel*.

selben Proportion, als die Hitze steigt, bis er zuletzt von Mitte des August an, wo die Wärme den höchsten Grad erreicht hat, ungefähr ein Viertel des Himmelsgewölbes bedeckt. Um diese Zeit hat dieser Nebel am Horizont eine braunröthliche Farbe. Weiter hinauf geht diese ins Gelbliche über und von seinem Saume aus breitet sich ein durchsichtiger Dunst, wie ein zarter Gaseschleier, über das ganze Himmelsgewölbe aus, welcher das Blau des Himmels trübt und diesem ein bleifarbenes Ansehn verleiht. Hat die Calina diesen Grad erreicht, so verhüllt sie alle Horizonte gänzlich und trübt die Aussicht bis auf eine Entfernung von 3—4 Stunden. Alle näher gelegenen Gegenstände dagegen sind scharf beleuchtet. Dabei habe ich nie die leiseste Spur eines Geruches wahrgenommen, auch ist dieß ganz unmöglich, weil man nie in diesen Nebel hineinkommt. Denn je mehr man sich einem so umflorten Gegenstande nähert, desto heller und deutlicher wird er, bis er endlich in einer Entfernung von ein Paar Stunden ganz hell daliegt, und keine Spur mehr von dem Nebel zu sehen ist. Von Ende des August an nimmt die Calina mit der sich verringern den Hitze allmähig ab, bis sie bei den ersten, Ende des Septembers oder Anfang Octobers eintretenden, Aequinoctialstürmen gänzlich verschwindet. Desgleichen verringert sie sich bisweilen plötzlich, wenn einmal ein Gewitter kommt und die Atmosphäre abkühlt, was im Allgemeinen im hohen Sommer sehr selten zu geschehen pflegt. Geschieht es aber, und ich habe dieß selbst einige Male erlebt, so zeigt sich die Calina am folgenden Morgen bedeutend zusammengeschrumpft und der Himmel reiner und blauer. Binnen wenigen Tagen erreicht jedoch dieser Nebel wieder seine vorige Ausdehnung. — Ich habe die Calina namentlich in den heißen Ebenen des Guadalquivir, der Mancha, und in der Provinz von Almeria beobachtet, weniger in den Gebirgen. Diese wenigen Bemerkungen werden, hoffe ich, genügen, um zu beweisen, daß der spanische Höhenrauch, oder wie man jenen Nebel nennen will, nimmermehr von Moorbränden herrühren könne. Vielleicht ist er ein Erzeugniß der Hitze, worauf sein regelmäßiges progressives Wachsen und Abnehmen, seine Permanenz und seine plötzliche Verminderung nach Gewittern, hindeuten. Dafür hält ihn auch der gemeine Mann, und nennt ihn deshalb: „*Calina*“.